

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-
RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
Frédéric FOUDA-ONANA

Caractérisation de poudres de carbone possédant des nanostructures entrant
dans la fabrication des piles à combustible à membrane échangeuse de
protons

Novembre 2004

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

J'aimerais adresser mes sincères remerciements au Prof. Jean HAMELIN, professeur au Département de Physique à l'Université du Québec à Trois-Rivières, qui a accepté de suivre mes travaux et de me conseiller tout au long de ce projet de recherche.

Je remercie également la précieuse aide apportée par M. Daniel COSSEMENT, professionnel de recherche et Marie-Hélène BEGIN, chimiste, qui ont pris le temps de mettre à ma disposition leurs grandes compétences techniques et m'ont fait partager leurs réflexions.

J'ai aussi une pensée pour les différents étudiants qui ont participé à ce projet, je pense particulièrement à Philippe LACHANCE, Christian GIESE et Jérôme DEMERS qui m'ont apporté leur soutien dans l'avancée de ces travaux.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à l'ensemble du personnel de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) qui m'a permis de travailler dans un environnement convivial et dont le dynamisme et la disponibilité n'ont jamais fait défaut.

Merci au Conseil National de Recherche en Science et Génie pour l'aide financière au cours de ces deux années.

J'adresse également un profond remerciement pour Mes Parents qui n'ont cessé de me soutenir et de me conseiller pour que je réussisse à m'épanouir dans ce nouvel environnement, merci aussi à toi, Charlotte, qui a su m'ouvrir l'esprit sur pleins de choses grâce à tes réflexions et ta sensibilité.

RÉSUMÉ

Ce projet de recherche avait pour objectif d'étudier le fonctionnement d'une pile à combustible de type membrane échangeuse de protons (PEM), et également de caractériser un matériau pouvant entrer dans la confection de piles PEM. Il s'agit des poudres de carbone nano-structurées produites à l'IRH.

Le présent mémoire comporte quatre grands volets :

- Le premier volet au chapitre II, est une étude bibliographique sur la pile combustible PEM et les nanostructures de carbone. Cette étude a fait ressortir le fonctionnement et les caractérisations d'une pile à combustible ainsi qu'une de ses principales problématiques, à savoir la gestion de l'eau qui soit : « noie » les électrodes quand celles-ci sont saturées en eau ou assèche la membrane, provoquant des chutes brutales des performances de la pile. Pour résoudre ce problème, on peut humidifier les gaz réactifs ou, compte-tenu que la membrane de NafionTM n'est pas complètement imperméable aux gaz réactifs, l'oxygène et l'hydrogène peuvent se combiner et former de l'eau aux interfaces de la membrane de Nafion. Elle peut ainsi conserver une bonne humidité. Les phénomènes de diffusion-retour de l'eau et de « poussée électroosmotique » constituent également des pistes pour gérer l'humidification de la membrane de Nafion. De plus, les nanostructures de carbones ont des propriétés électriques et une structure poreuse qui pourrait minimiser les problèmes d'accumulation d'eau. Nous présenterons cette nouvelle forme de carbone et nous décrirons brièvement un procédé de fabrication mis en place à l'IRH.

- Dans le deuxième volet au chapitre III, nous rappelons les différentes sources de chutes de tension et les effets de l'eau dans le fonctionnement de la pile PEM. Au moyen de simulations numériques par le code de calcul en mécanique des fluides Fluent [1], nous montrerons comment nous pourrions tirer profit des mécanismes de transport de l'eau pour améliorer les performances des piles PEM. Nous avons montré au moyen de ces simulations que le phénomène dit de « crossover » avait une influence bénéfique sur les performances de la pile en utilisant des gaz secs. De plus, il est aussi apparu que l'humidification des gaz augmentait les performances de la pile d'au moins un facteur 4 par rapport au cas où les gaz sont secs.

- Au troisième volet dans le chapitre IV, nous avons procédé à des caractérisations d'AME (Assemblage Membrane Électrode) dans un banc d'essai. Cette étude expérimentale nous a montré les risques de noyade des électrodes quand nous opérons à température ambiante. Notre meilleure AME de 4 cm², avec de 1 mg/cm² de platine supporté par du carbone Vulcan sur nos électrodes, atteignait les 62,5 mW/cm² à 150 mA/cm².

- Le quatrième volet au chapitre V, porte sur la caractérisation de poudres de carbone produites à l'IRH. Cette caractérisation concerne particulièrement la mesure de la conductivité électrique. Nous avons également procédé à des mesures de porosité. Le meilleur échantillon, possédant des nanostructures, a une surface spécifique de 247 m²/g et une structure essentiellement meso/macro poreuse. Les mesures de conductivités électriques des échantillons étaient de 0,85 S/cm en moyenne. La mise en évidence d'une structure meso poreuse et le caractère conducteur de cet échantillon, le rend éligible pour remplacer le carbone Vulcan XC-72 comme support catalytique dans une pile à combustible. En effet, l'avantage d'utiliser ces échantillons réside d'une part dans leur surface externe plus étendue que le noir de charbon, permettant une meilleure distribution du platine, et d'autre part, dans la structure poreuse de ces échantillons. Le grand volume des pores contribuerait à une meilleure diffusion des gaz et réduirait les risques de baisses de performances liées au problème de transport de masse.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	2
RÉSUMÉ	3
SOMMAIRE	5
LISTE DES FIGURES	7
LISTE DES TABLEAUX	9
LISTE DES ABRÉVIATIONS	10

I. INTRODUCTION

II. PILES A COMBUSTIBLE ET NANOSTRUCTURES DE CARBONE

2.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES	16
2.1.1 INTRODUCTION	16
2.1.2 AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS	18
2.2 LA PILE PEMFC	23
2.2.1 PRÉSENTATION DE LA PILE PEM	23
2.2.2 ASPECTS ÉNERGÉTIQUES	24
2.2.3 LES LIMITATIONS	25
2.3 NANOSTRUCTURES DE CARBONE	30
2.3.1 INTRODUCTION	30
2.3.2 BROYAGE MÉCANIQUE DE CARBONE GRAPHITE ET CHAUFFAGE	31
2.4 CONCLUSION	33

III. GESTION DE L'EAU DANS UNE PILE PEM ET SIMULATION

3.1 DIFFÉRENTES POLARISATIONS ET LA PROBLÉMATIQUE DE L'EAU	35
3.2 SIMULATION NUMÉRIQUE	37
3.2.1 LES ÉQUATIONS GÉNÉRALES	38
3.2.2 LES HYPOTHÈSES	43

3.2.3 <i>RÉSULTATS ET DISCUSSION</i>	46
3.3 CONCLUSION	49
<u>IV. FABRICATION ET TEST D'AME DANS UN BANC D'ESSAI</u>	51
4.1 PRÉSENTATION DE L'AME ET EXPÉRIMENTATION	51
4.2 RÉSULTATS ET DISCUSSION	57
4.3 CONCLUSION	60
<u>V. CARACTÉRISATION DE POUDRES DE CARBONE NANOSTRUCTURÉES</u>	62
5.1 MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE	62
5.2 MESURE DE LA POROSITÉ ET SURFACE SPÉCIFIQUE	67
5.3 CONCLUSION	69
<u>CONCLUSION</u>	71
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	73
<u>ANNEXES</u>	76
ANNEXE-1: REPRÉSENTATION DU BANC D'ESSAI	77
ANNEXE-2 : DESSIN TECHNIQUE DE LA CELLULE DE LA PILE À COMBUSTIBLE	78
ANNEXE-3 : THÉORIE DE LA TECHNIQUE BET	79

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Schéma de fonctionnement d'une pile PEM	16
Figure 2. Représentation d'une PAC	23
Figure 3. Représentation du mécanisme de fonctionnement d'une PEMFC	24
Figure 4. Schéma des différentes sources de pertes de potentiel dans une PAC	28
Figure 5. Représentations des différentes formes de nanostructures	30
Figure 6. Premier pic de diffraction par rayons de l'échantillon BM040303 avec superposé le pic d'un échantillon de nanofibres de carbone pures	32
Figure 7. Image TEM montrant la dispersion des cristaux métalliques et la forme en bambou des nanostructures de carbones de l'échantillon BM301002.....	32
Figure 8. Courbe de polarisation d'une pile PEM	35
Figure 9. Schéma de principe de l'auto humidification	43
Figure 10. Courbe du débit d'hydrogène traversant la membrane de Nafion en fonction de sa teneur en eau	45
Figure 11. Effet du « crossover » sur les gaz humides	46
Figure 12. Courbe de polarisation sur les gaz humides sans « crossover »	47
Figure 13. Courbe de polarisation des gaz secs avec « crossover ».....	47
Figure 14. Courbe de polarisation des gaz secs sans « crossover ».....	48
Figure 15. Représentation des différentes couches d'une pile PEM.....	51
Figure 16. Schéma de la couche diffusion	52
Figure 17. Photo du banc d'essai	56
Figure 18. Courbe de polarisation de notre pile.....	58
Figure 19. Comparaison entre deux courbes de polarisation.....	58
Figure 20. Stœchiométrie nécessaire pour obtenir de l'air complètement humidifié à la sortie de la pile selon la température de fonctionnement de la pile. Référence [31]	60
Figure 21. Représentation du carbone graphite	62
Figure 22. Représentation de la conductivité électrique en fonction de la teneur massique en métaux.....	65
Figure 23. Schéma du positionnement des atomes carbones par rapport aux particules métalliques.....	65

Figure 24. Conductivité électrique en fonction de la teneur atomique en carbone dans l'échantillon	66
Figure 25. Adsorption et désorption de N₂ dans l'échantillon BM040303.....	67
Figure 26. Représentation du différentiel de volume par rapport à la pression en fonction du rayon des pores en nm.....	68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Regroupement des différents types de pile à combustible.....	18
Tableau 2. Comparaison entre une pile à combustible, une batterie et un moteur à combustion interne.....	20
Tableau 3. Paramètres de simulation	46
Tableau 4. Regroupement des paramètres des différents échantillons étudiés.....	64

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AME	Assemblage Membrane Électrode
CVD	acronyme des mots anglais Chemical Vapor Deposition
DMFC	acronyme des mots anglais Direct Methanol Fuel Cell
FCV	acronyme des mots anglais Fuel Cell Vehicles
MCI	Moteur à Combustion Interne
MWNT	acronyme des mots anglais Multi Wall NanoTubes
PAC	Pile A Combustible
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
PEM	acronyme des mots anglais Polymer Exchange Membrane
SOFC	acronyme des mots anglais Solid Oxyde Fuel Cell
SWNT	acronyme des mots anglais Single Wall NanoTubes

I. INTRODUCTION

De tout temps, les hommes ont eu à résoudre les problèmes liés à leurs besoins d'énergie. Que ce soit pour se chauffer, pour cuire des aliments, pour s'éclairer, se véhiculer, l'énergie a toujours été une nécessité. Le génie humain a su répondre à ces besoins grâce à l'utilisation du charbon de bois jusqu'à la consommation de combustibles radioactifs dans les centrales nucléaires.

Le développement de nos sources de production d'énergie s'est déroulé principalement dans un souci d'efficacité en oubliant souvent les conséquences sur l'environnement. Depuis peu, des mesures internationales ont été prises afin de réduire les rejets de gaz à effet de serre, comme le CO₂ (dioxyde de carbone). L'une des mesures les plus importantes concerne les accords de Kyoto en 1997, qui engage les pays signataires à réduire leurs émanations de gaz à effet de serre à des niveaux inférieurs à 5,2 % comparativement à ceux de 1990 et ce, entre les années 2008 et 2012.

L'observation de plusieurs facteurs ont obligé les pouvoirs publics mondiaux à tirer la sonnette d'alarme.

Tout d'abord, le combustible le plus utilisé dans le monde est le pétrole, de plus, sachant que l'électricité nucléaire provient généralement de la fission de l'uranium 235 qui est également un combustible fossile, cela signifie qu'une grande partie de l'énergie consommée provient de combustibles fossiles, donc épuisables. De plus, ces combustibles ont des conséquences sur l'environnement, soit à cause de la gestion des déchets ou des émanations de gaz rejetés dans l'atmosphère.

A cela s'ajoute l'augmentation sans cesse de la population mondiale qu'on estime à 9 milliards en 2050 [2]. Cet accroissement de la population mondiale entraînera une croissance de la demande énergétique à laquelle il faudra répondre tenant compte de la protection de l'environnement.

L'une des voies les plus prometteuses permettant à la fois de répondre à cette future demande énergétique qui sera importante tout en respectant l'environnement est de « décarburer » les combustibles. Les sources de production d'énergie sont passées successivement du bois au charbon, du charbon aux hydrocarbures, des hydrocarbures au nucléaire et actuellement, il existe une tendance à utiliser l'hydrogène comme futur carburant. En utilisant tout d'abord du charbon de bois comme source énergétique pour aujourd'hui tenter de se servir de l'hydrogène comme carburant, on a réduit le rapport C/H. La décarburation progressive des combustibles permet de réduire considérablement les rejets de CO_2 dans l'atmosphère. C'est une des raisons pour laquelle l'hydrogène sera vraisemblablement le combustible de demain. Le cycle de l'hydrogène peut être considéré comme « vertueux ». Lors de l'électrolyse de l'eau, on produit l'hydrogène et l'oxygène. Quand ces deux réactifs sont combinés, ils produisent de l'eau et de la chaleur. On se rend bien compte que si l'énergie utilisée pour l'électrolyse vient des énergies renouvelables (panneaux solaires, éoliennes), on élimine complètement le carbone du cycle. Cependant, l'électricité coûte chère et la technologie des énergies renouvelables n'est pas encore suffisante pour prétendre réaliser un si « beau » cycle.

La solution serait donc de remplacer petit à petit les carburants actuels par l'hydrogène. Lors de sa combustion avec de l'air dans un MCI, l'hydrogène rejette de l'eau avec des oxydes nitreux (NO_x) compte-tenu de la présence d'azote dans l'air mais le CO_2 n'est pas formé.

Une alternative au MCI est la pile à combustible. Une PAC fonctionnant à l'hydrogène convertit directement l'énergie chimique du combustible en électricité et chaleur en ne produisant que de l'eau. Il s'agit de la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau.

Beaucoup d'espoirs sont maintenant fondés sur les PACs, d'une part à cause d'une gamme de puissance très étendue allant de quelques milliwatts à quelques mégawatts [3], permettant ainsi un large éventail d'applications (micro-électronique jusqu'à la propulsion de transports lourds). De plus, la PAC répond mieux aux nouvelles normes environnementales puisque l'unique produit de la conversion est de l'eau, lorsque l'on

utilise H_2 et O_2 comme réactifs. Enfin, sa capacité à fournir de l'électricité et de la chaleur rend ce système très avantageux par rapport à des technologies déjà existantes comme les génératrices pour les applications stationnaires.

Cependant certains points noirs ternissent ce tableau idyllique des PACs. En effet, beaucoup de problèmes majeurs doivent être résolus avant de penser à l'utilisation massive de ce procédé.

Parmi ceux-ci, on peut citer :

- les problèmes de production d'hydrogène qui tend à déplacer la formation de CO_2 en amont et non plus en aval lors de l'utilisation de combustibles fossiles,
- les problèmes liés au stockage de l'hydrogène et à la sécurité (sous forme liquide, dans les hydrures métalliques, dans des bouteilles comprimées),
- Par ailleurs actuellement les infrastructures existantes pour l'utilisation de ce nouveau combustible sont marginales.

Enfin, la PAC elle-même a de grands défis à relever. Parmi les plus importants on peut citer les problèmes de la gestion de l'eau dans les piles PEM, l'utilisation de platine, un matériau extrêmement coûteux comme catalyseur dans les piles PEM, les problèmes de résistance des matériaux à la température dans les piles SOFC, ou encore la perméabilité de la membrane au méthanol dans les piles DMFC et la durabilité des piles.

Il appartient à la communauté scientifique de relever ces défis et de trouver des solutions, afin d'offrir à la population des progrès technologiques, leur permettant de répondre à leurs besoins tout en conservant un souci de protection de l'environnement.

Tout au long de ce projet de recherche, les objectifs visés étaient les suivants :

- Comprendre le fonctionnement d'une PAC à électrolyte composé de polymère solide.

- Caractériser de nouveaux matériaux produits à l'IRH pouvant entrer dans la fabrication d'une PAC. Ces matériaux s'apparentent aux nanotubes de carbone, qui sont de nouvelles structures de carbone découvertes il y a un peu plus d'une dizaine d'années [4].

La principale mesure qui nous intéressait sur ce matériau était la valeur de conductivité électrique. Ce matériau ne peut s'insérer en tant que support catalytique dans une PAC que s'il est conducteur, sinon, aucun transfert d'électrons ne peut se produire.

Deux grandes voies ont guidé cette analyse :

- Quel lien existe-il entre les mesures de la conductivité électrique et les structures des différents échantillons ?
- Les valeurs de conductivité électrique obtenues sur les échantillons de poudres de carbone sont-elles suffisantes pour envisager leurs utilisations en tant que support catalytique dans une PAC, sachant qu'elles devront acheminer les électrons de l'électrode vers le circuit extérieur de la pile ?

Nous avons constaté que nos mesures de la conductivité électrique seraient liées à la structure cristalline de l'échantillon testé. En effet, pour les échantillons que nous supposons les meilleurs (ceux qui possèderaient des nanostructures) les mesures de conductivité électrique sont du même ordre de grandeur, environ 0,85 S/cm. Pour de telles valeurs, une application comme support catalytique est totalement envisageable puisque les mesures de conductivité électrique sur le carbone Vulcan XC-72, le matériau le plus courant en matière de support catalytique, sont de l'ordre de 1 S/cm [5].

Dans ce document, nous verrons une description détaillée du fonctionnement d'une PAC avec un accent sur les piles PEM qui ont été celles sur lesquelles les tests ont été faits. Par la suite on montrera les raisons qui nous ont motivé à étudier de nouvelles structures de carbone.

On s'attardera sur un des problèmes que présente les piles PEM, à savoir la gestion de l'eau. Au moyen de simulations numériques, nous montrerons comment l'humidification

des gaz ou la prise en compte de la perméabilité de la membrane aux gaz réactifs peut contribuer à de meilleures performances.

Nous verrons aussi qu'expérimentalement, les risques de noyade des électrodes sont très fréquents, surtout aux conditions ambiantes. Cette étude expérimentale décrira la procédure mise en place pour fabriquer des AMEs et le banc d'essai qui nous a servi à tester nos assemblages dans une cellule de pile PEM.

Enfin, nous concluons ce document en marquant l'intérêt d'utiliser des piles à combustible. Tout particulièrement pour leurs rendements élevés mais également pour des questions de protection de l'environnement. Nous montrerons que l'une des voies pour réduire les problèmes de transport de masse à la cathode est l'utilisation de poudres de carbone ayant une structure macro-poreuse et des propriétés de conduction électronique comme celles fabriquées à l'IRH.

Suite aux analyses des poudres nano-structurées produites à l'IRH, nous avons pu conclure que la surface spécifique de ces poudres est de l'ordre de $246 \text{ m}^2/\text{g}$ dû essentiellement à une macro porosité ($193 \text{ mm}^3/\text{g}$ pour des pores de $1 \text{ }\mu\text{m}$). Leurs propriétés de conduction électrique ($0,89 \text{ S/cm}$) font de ces matériaux des candidats potentiels pour remplacer le carbone Vulcan XC-72 comme support catalytique des piles à combustible.

II. PILES À COMBUSTIBLE ET NANOSTRUCTURES DE CARBONE

2.1 Généralités sur les piles

2.1.1 Introduction

La technologie des piles à combustible est en réalité vieille d'environ 160 ans. William GROVE a découvert que la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène s'accompagnait de la production d'électricité et d'eau [6]. Cependant les applications immédiates de la dynamo qui datent d'environ la même période ont repoussé les recherches sur les piles à combustible au second plan.

En général, le principe de base du fonctionnement d'une PAC est basé sur deux réactions électrochimiques, l'une qui est l'oxydation d'un combustible et l'autre qui est la réduction d'un oxydant en général l'oxygène.

Prenons pour exemple la Figure 1, qui représente le fonctionnement d'une PAC de type PEMFC.

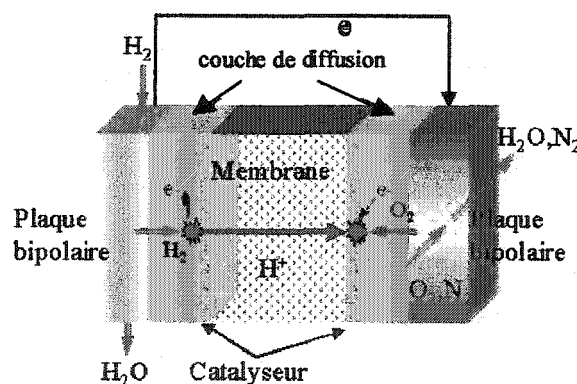


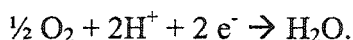
Figure 1. Schéma de fonctionnement d'une pile PEM

En se référant à la figure ci-dessus, on peut expliciter les différentes étapes du procédé comme suit :

- Oxydation à l'anode du combustible dans ce cas H_2 en H^+ :



- Migration des charges H^+ au travers de la membrane électrolyte acide tandis que les électrons suivent un circuit électrique extérieur,
- Réduction à la cathode de l'oxydant dans ce cas l'oxygène de l'air en eau :



La réaction globale est alors :



Dans la suite de ce document, nous reviendrons plus en détail sur cette pile que nous avons le plus étudié.

Il existe plusieurs autres types de PACs. Elles se différencient en fonction de leur température de fonctionnement, du type d'électrolyte et de la nature de la charge qui migre. Le Tableau 1 recense les principaux types de PACs, leurs propriétés et leurs états d'avancement. Sur ce tableau nous voyons à la première ligne les acronymes des différents types de PACs. Après le nom des différentes piles, on a listé les électrolytes correspondants à chaque PAC, c'est ainsi que pour les piles aux carbonates fondus, les électrolytes sont des matrices de carbonates de lithium ou de potassium. Après la nature de l'électrolyte, nous avons rappelé le type de charge migrante, c'est ainsi que pour les piles SOFC la charge migrante est O^{2-} . Nous avons également listé les températures de fonctionnement des différentes piles qui s'échelonnent de 60 °C à 100 °C pour les piles basses températures (AFC, PEMFC, DMFC) et puis les piles fonctionnant à des températures allant de 180 °C à 1000 °C pour les piles hautes températures (PAFC, MCFC et SOFC). Nous avons rappelé les réactifs qui sont utilisés pour chaque pile, qui sont souvent de l'hydrogène ou le méthanol voire même le méthane ou le monoxyde de carbone pour les piles MCFC et SOFC. A la cathode, l'oxydant est souvent l'oxygène ou l'air. Enfin nous avons mentionné quelques applications de ces piles et leurs niveaux de développement.

Tableau 1. Regroupement des différents types de pile à combustible

AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOCFC
Alkaline Fuel Cell	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxid Fuel Cell
Solution KOH	Membrane polymérique acide conductrice de protons	Membrane polymérique acide conductrice de protons	Acide phosphorique	Li_2CO_3 et KCO_3 fondu dans une matrice LiAlO_2	ZrO_2 et Y_2O_3
OH^- 60 - 80 °C	H^+ 60 - 100 °C	H^+ 60 - 100 °C	H^+ 180 - 220 °C	CO_3^{2-} 600 - 860 °C	O^{2-} 700 - 1000 °C
Hydrogène	Hydrogène (pur ou issu de réformage)	Méthanol	Hydrogène (pur ou issu de réformage)	Hydrogène (pur ou issu de réformage) CO , CO_2 ou CH_4	Hydrogène, CO ou CH_4
Air	Air	Air	Air	Air	Air
Spatial	Automobiles, Portables, Cogénération, Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération, production localisée d'électricité, maritime	Cogénération, production localisée d'électricité, maritime, automobile
Utilisée	Prototypes	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

2.1.2 Avantages et Inconvénients

On attribue beaucoup d'atouts aux piles à combustible surtout en matière de protection de l'environnement. Cependant, il faut nuancer ces avantages car, il reste encore des obstacles à surmonter pour que cette nouvelle technologie puisse coexister avec les procédés de conversion d'énergie déjà existantes.

Avantages :

- Sans nul doute, les piles à combustible font partie des systèmes les moins polluants. Les véhicules fonctionnant avec l'hydrogène qui ne rejettent que de la vapeur d'eau font partie des moyens de transports appelés ZEV (Zero Emission Vehicles).
- Le cœur de la pile n'émet pas de bruit, son fonctionnement est silencieux ce qui n'est pas le cas pour les moteurs ou turbines à gaz qui ont des parties mobiles. Seuls les systèmes connexes de ventilation sont audibles.

Les performances des véhicules propulsés avec des piles à combustible sont comparables à leurs concurrents qui utilisent de l'essence. Les rendements des FCV dépassent ceux des véhicules traditionnels (36 % contre 22 % pour une Opel Zafira fonctionnant avec une PAC à hydrogène liquéfié) [7].

Inconvénients :

- Le coût est un des problèmes majeurs des piles à combustible. Il faut payer environ 3000 \$US/kW [8] pour détenir une PAC. Ce coût si élevé vient d'une part des matériaux qui sont coûteux (membrane de Nafion et catalyseur en platine), mais aussi de l'usinage de certaines pièces comme les plaques bipolaires en graphite.
- La durée de vie reste encore une grande interrogation. Théoriquement, peu de facteurs peuvent détériorer la PAC avec le temps car il n'y a pas de pièces mobiles. Cependant, pour les piles où l'hydrogène est issu d'un reformage d'hydrocarbures, il se peut que le monoxyde de carbone (CO) empoisonne le catalyseur à base de platine. Concernant les piles fonctionnant avec de l'hydrogène pur, on ne peut que redouter la disparition du platine qui pourrait être emporté peu à peu par le flux des gaz. Enfin, on peut également redouter une diminution des propriétés de la membrane avec le temps.
- Dans l'imaginaire des gens, l'hydrogène est un produit dangereux. Il sera nécessaire d'éduquer la population afin que le monde progressivement entre dans l'économie de l'hydrogène.

Même si beaucoup de points critiques restent pour le moment en suspens, la technologie des piles à combustible montre de meilleurs résultats sur bien des points par rapport à ces rivaux.

Dans le Tableau 2, on dresse une brève comparaison entre les piles à combustible, les batteries et les moteurs à combustion interne.

Tableau 2. Comparaison entre une pile à combustible, une batterie et un moteur à combustion interne.

Comparaison de trois systèmes de conversion d'énergie			
	MCI	Batteries	PAC de type PEM
Rendement	17%	35 - 85%	40-60 %
Emission	NO _x , SO _x , CO, CO ₂ , suies	aucun	eau, CO ₂
Réactifs	Hydrocarbures liquides	Électrodes	H ₂ ou Méthanol
Déchets	imbrûlés	électrolytes acides	catalyseur de platine et membrane électrolyte (recyclable dans d'autres PAC)
Rôle de la Température	limité par le rendement de Carnot si $T_c \nearrow$ alors $\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \nearrow$	aucun	La température influe sur le rendement si $T_c \nearrow$ alors $\eta_{PAC} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}$
Changement après plusieurs cycles de fonctionnement	usure des éléments rotatifs	consommation des électrodes baisse des performances après plusieurs cycles charge-décharge	Les particules de platines s'agglutinent et peuvent être entraînées par le flux de gaz
Bruit	élevé	faible	faible
Maintenance	élevé	modéré	faible

A travers ce tableau, on résume les principales différences entre trois systèmes communs de conversion d'énergie. On voit que la batterie est le moyen le plus efficace de convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Cependant, la corrosion des électrodes et la diminution des performances sur plusieurs cycles de charges-décharges ne rendent pas ces procédés fiables sur de longues périodes. L'alternative des piles à combustible présente moins de problèmes du point de vue de la maintenance. Comparativement, les rendements des piles à combustible sont inférieurs à ceux des batteries mais plus grands que ceux des MCI. Comme on peut le voir sur le Tableau 2, la PAC est un système de conversion "propre" car ce système rejette de l'eau et les "déchets" (électrolytes, électrodes) peuvent être réutilisés dans d'autres piles. Ceci dit, l'approvisionnement en hydrogène passe par une transformation des carburants fossiles traditionnels (procédé de

reformage), ce système déplace donc la pollution en amont du procédé. Concernant le cas du MCI, son principal avantage est que les infrastructures d'approvisionnement en carburant sont déjà bien établies et que le procédé est très bien compris. Beaucoup d'efforts sont consacrés pour réduire ses principaux inconvénients à savoir les émissions de gaz polluants et le faible rendement.

Nous avons également souligné dans ce tableau le rôle important que joue la température pour deux de ces procédés à savoir le MCI et la PAC. Tout d'abord dans le cas du MCI, son rendement est limité par le rendement de Carnot des cycles moteurs.

En considérant T_f , la température la plus froide du cycle et T_c la température la plus chaude, le rendement maximal du moteur est décrit par la relation suivante:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

En ce qui concerne les piles à combustible, le rendement correspond au ratio entre l'énergie provenant du travail des charges et l'énergie calorifique du combustible utilisé.

Le travail des charges correspond directement à l'enthalpie libre de Gibbs :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

avec ΔH et ΔS étant l'enthalpie et l'entropie respectivement de la réaction globale entre H_2 et O_2 à une température T donnée.

Le rendement s'exprime donc comme suit :

$$\eta_{PAC} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}.$$

A travers l'expression de ces deux rendements, on se rend compte du rôle joué par la température. Dans le cas des MCI, l'augmentation du point le plus chaud du cycle contribue à élever le rendement du cycle. Dans le cas des PAC comme ΔH et ΔS sont des valeurs négatives, une diminution de la température de réaction favorise l'augmentation du rendement.

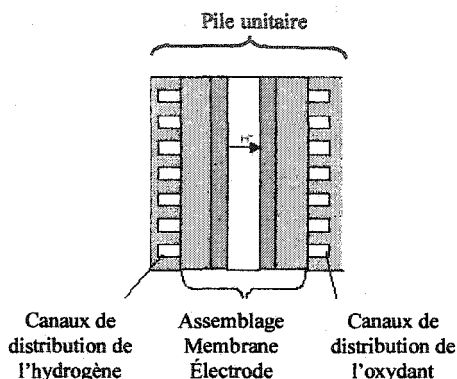
Néanmoins, les piles à combustible présentent d'autres avantages en comparaison avec les moteurs, il s'agit de la pollution sonore et de la durée de vie. Les MCI sont bruyants et ont des pièces rotatives qui s'usent avec le temps. Ces dernières années, beaucoup d'efforts se sont portés sur les piles SOFC et PEMFC à cause de leurs grandes plages d'application. Cependant, les piles PEMFC fonctionnant à basse température restent les

plus étudiées car les problèmes liés à la résistance des matériaux à de hautes températures ne se posent pas, contrairement au fonctionnement des piles SOFC.

Dans les prochains paragraphes, nous allons présenter plus en détails la pile PEMFC et les travaux que nous avons menés sur cette pile.

2.2 La Pile PEMFC

2.2.1 Présentation de la pile PEM



	Couche de Diffusion Anode	Anode	Membrane Electrolyte	Cathode	Couche de Diffusion Cathode
Matériau	Papier carbone ou Tissu Carboné	Particules de platine en présence de carbone	Acide Perfluorosulfonique	Particules de platine en présence de carbone	Papier carbone ou Tissu Carboné
Epaisseur 10^{-6} m	350	environ 20	51*	environ 20	350
Fonction	Achemine le combustible aux sites réactionnels de manière uniforme	sites réactionnels de l'oxydation du combustible	Matériau conducteur protonique et isolant électrique	sites réactionnels de la réduction de l'oxydant	Achemine l'oxydant aux sites réactionnels de manière uniforme

Figure 2. Représentation d'une PAC

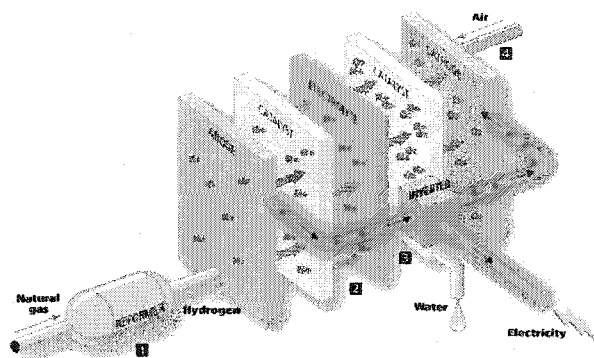
La PAC est un système électrochimique qui utilise les propriétés physico-chimiques d'un réducteur H_2 et d'un oxydant O_2 pour convertir l'énergie primaire du réducteur, directement en énergie électrique. A la Figure 2, nous avons représenté et détaillé les caractéristiques des différentes parties d'une pile PEM fabriquée à l'IRH.

Le cœur de la pile est constituée d'un assemblage membrane-électrode dont la membrane échangeuse de protons est en Nafion 112, et les électrodes en papier carbone ou tissu carboné comme il est indiqué à la Figure 2.

* Propriétés de la membrane de Nafion 112 fabriquée par DuPont™
<http://www.dupont.com/fuelcells/pdf/rae101.pdf>

Le flux d'électrons qui alimente une charge extérieure provient de la réaction d'oxydoréduction entre les couples H_2/H^+ et O_2/H_2O .

Le principe peut être résumé par le schéma suivant :



Oxydation anodique :



Réduction cathodique :

(passage préférentiel par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 quand l'oxygène atteint le platine de façon transversale) [16]

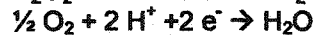


Figure 3. Représentation du mécanisme de fonctionnement d'une PEMFC

L'oxydation de l'hydrogène à l'anode fournit les électrons nécessaires à la réduction de l'oxygène à la cathode comme le montre les réactions à la Figure 3 ci-dessus.

Dans une PAC, les réactions entre les deux réactifs s'effectuent à des températures beaucoup plus basses que dans les systèmes classiques de conversion d'énergie (MCI).

2.2.2 Aspects Énergétiques

Le travail fourni par une pile correspond au déplacement des charges électriques (ions, électrons) entre deux niveaux de potentiel où se situent les électrodes.

Ce travail est équivalent à la variation d'enthalpie libre de Gibbs de la réaction globale entre H_2 et O_2 suivante :



$$W = \Delta G. \quad (2)$$

D'autre part les bases de l'électrochimie nous indiquent que :

Le travail (W) fourni par les électrons vaut :

$$W = - nF \Delta E, \quad (3)$$

où :

n = nombre d'électrons produit par molécule de combustible oxydé,

$F = 96\,485\text{ C.mol}^{-1}$ [9] constante de Faraday correspondant à la charge d'une mole d'électrons,

ΔE = la différence de potentiel entre la cathode et l'anode.

De (2) et (3) on obtient :

$$\Delta E_{\max} = - \Delta G / nF. \quad (4)$$

D'un point de vue théorique ΔG pour la réaction (1) vaut -237 ou -229 kJ/mol de H_2 à 25°C ou 80°C respectivement lorsque l'eau produite est sous forme liquide.

De (4) la tension maximale accessible est :

$$\Delta E_{\max} = 237.10^3\text{ (J)} / 2 \times 96\,485\text{ (C)} = 1,23\text{ V}, \quad (5)$$

$$\Delta E_{\max} = 229.10^3\text{ (J)} / 2 \times 96\,485\text{ (C)} = 1,18\text{ V}. \quad (6)$$

2.2.3 Les limitations

La température

L'enthalpie libre de Gibbs est fonction de la température selon l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Par conséquent, l'équation (4) devient :

$$\Delta E_{\max} = - \Delta G / nF = - (\Delta H - T\Delta S) / nF. \quad (7)$$

La variation d'entropie de la réaction (1) est négative, car si on assimile l'entropie à la notion d'information, on s'aperçoit que le système (H_2/air) évolue d'un état moins informé (1,5 moles de gaz H_2/air) vers un état mieux informé (1 mole de gaz d'eau¹) la variation du nombre de moles gazeuses de la réaction (1) est négative donc la variation d'entropie est aussi négative. Par suite, la différence d'enthalpie libre de Gibbs diminue quand la température diminue et donc, selon l'équation (7) la différence de potentiel sera

¹ En réalité, l'eau formée est sous forme liquide en petites gouttelettes dans les conditions d'opérations des PAC (80°C sous pression atmosphérique).

d'autant plus grande que la température diminuera. En effet, les recherches de M. Prigent [10] montrent que les valeurs de ΔE de 1,18 V; 1,02 V; 0,92 V correspondent respectivement à une augmentation de température de 25°C, 650°C et 1000°C.

Théoriquement, les basses températures permettent d'obtenir de meilleures performances, cependant expérimentalement, les PEM fonctionnent à des températures de l'ordre de 80 à 100°C car les conductivités et l'efficacité des catalyseurs sont améliorées.

De plus, une température trop basse favoriserait la condensation de l'eau. Il existe par conséquent un risque de noyer les électrodes. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la suite de ce document (Paragraphe 4.2).

Les Rendements

Plusieurs rendements entrent dans l'expression du bilan global de la PAC.

○ *Rendement réversible*

Ce rendement rend compte de l'énergie électrique fournie par rapport à l'énergie thermique brute correspondant à la variation d'enthalpie de la réaction globale.

$$\eta_{rev} = \frac{W}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,1 \text{ kJ/mol}}{285 \text{ kJ/mol}} = 83,2 \% . \quad (8)$$

Nous remarquons que ce rendement peut se traduire également comme le rapport du PCI sur le PCS.

En effet le PCI traduit l'énergie brute qui peut être tirée du combustible seul, alors que le PCS prend également en compte l'énergie venant de la dégradation de l'eau vapeur en eau liquide.

$$\Delta G(\text{H}_2\text{O}_{liq}) \Rightarrow \text{PCI} \text{ et } \Delta H(\text{H}_2\text{O}_{liq}) \Rightarrow \text{PCS}.$$

○ *Rendement tension*

En expérimentation, on s'aperçoit que la tension maximale est rarement atteinte à 1,23 V comme le prévoit l'équation (5) mais se situe aux environs de 1,1 V. Cette chute de tension est liée à la formation de peroxyde d'hydrogène à la cathode lors de la réaction de réduction de l'oxygène. Par la suite, quand on soumet la pile à des tests à plusieurs

valeurs de densité de courant, d'autres sources contribuent à diminuer la tension, il s'agit des polarisations (également nommées surtensions).

- Polarisation d'activation (chute de tension due à la nature des éléments des électrodes et leurs états de surface). La contribution principale de cette chute de tension se situe au début de la courbe de polarisation (faible densité de courant).
- Polarisation de concentration (chute de tension due à la diminution de la concentration des espèces aux niveaux des sites réactionnels). Cet effet devient majoritaire vers la fin de la courbe de polarisation (forte densité de courant).
- Polarisation ohmique (liée aux propriétés physiques de la membrane : épaisseur, température de fonctionnement, teneur en eau dans la membrane etc.) (région linéaire de la courbe de polarisation).

Par exemple si la tension en circuit est 0,7 V, alors

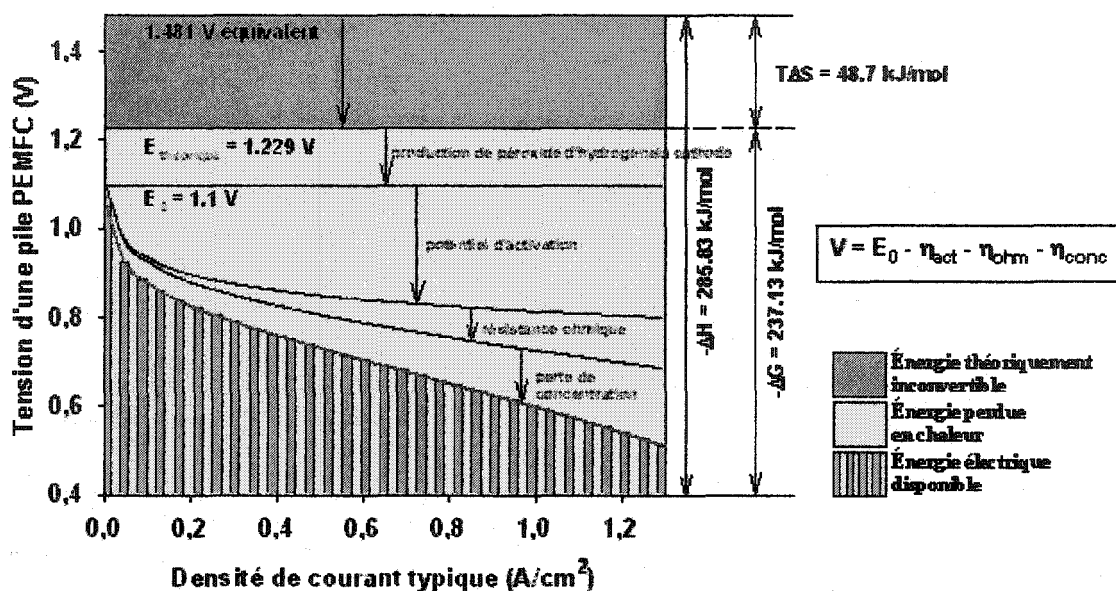
$$\eta_U = \frac{0,7 \text{ V}}{1,23 \text{ V}} \approx 57\%.$$

Ces irréversibilités qui influent sur la tension de la pile ont été résumées à la Figure 4 ci-dessous.

- Nous voyons tout d'abord que si toute l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène était convertie en énergie électrique, le potentiel serait de 1,481V correspondant à la conversion du PCS en énergie électrique.
- Cependant, il y a une première dégradation liée à la condensation de l'eau. Cette dégradation fait chuter le potentiel maximal de 0,252 V. La valeur de 1,229 V correspond la tension en tenant compte de l'énergie chimique issue du PCI.
- Comme nous l'avons signalé lors des réactions électrochimiques qui régissent le fonctionnement d'une PAC, la réaction de réduction cathodique s'accompagne d'un passage par le peroxyde d'hydrogène. Ce passage a pour effet de réduire la vitesse de réaction et de créer une chute de potentiel d'environ 0,1 V. En circuit ouvert, le potentiel d'une pile PEM est souvent 1,1 V.
- Tout au long de la courbe de polarisation, les trois effets de polarisation mentionnés plus haut affectent le potentiel au début avec la polarisation

d'activation au milieu avec la polarisation ohmique et en fin de courbe à haute densité de courant avec la polarisation de concentration.

En considérant l'ensemble de ces effets, l'énergie électrique disponible se trouve alors en rayée sur la figure ci-dessous.



○ Rendement faradique

Les équations des réactions électrochimiques anodiques et cathodiques indiquent le taux de transfert d'électrons nécessaire au bon fonctionnement de la pile. Dans le cas de la PEM comme le montre l'équation (1), deux électrons sont libérés par molécule d'hydrogène oxydée. D'un point de vue expérimental, cette valeur peut-être plus faible. Mais d'une manière générale le rendement faradique d'une PEM est de 100 % [10]. Ce n'est pas le cas pour les piles au méthanol. On n'obtient pas toujours 6 électrons libérés par molécule de méthanol oxydée. Si l'oxydation s'arrête à l'acide formique au lieu du dioxyde de carbone, il n'y a plus que 4 électrons libérés au lieu de 6.

○ Rendement matière

Ce rendement rend compte de la quantité effective de matière nécessaire au bon fonctionnement de la pile. Dans le cas d'un bloc de piles, toutes les électrodes doivent être alimentées avec les mêmes débits de réactifs, les mêmes concentrations. Ces

problèmes de matières se produisent souvent quand les réactifs sont dilués comme l'hydrogène qui peut être dilué par du CO ou du CO₂ et également par de la vapeur d'eau, s'il est issu du reformage d'un hydrocarbure. Il en est de même pour l'oxygène, qui, venant de l'air, est dilué par de l'azote. Pour résoudre ces problèmes, les blocs de piles sont souvent suralimentés.

○ *Rendement Système*

Le rendement système prend en compte l'énergie qu'il faut dépenser pour le pré conditionnement des réactifs, leur compression, leur recyclage, l'électronique de contrôle *etc.*

○ *Rendement Global*

En considérant l'ensemble des différents rendements nommés ci-dessus, M. Prigent évalue le rendement global d'une pile PEM à 40 % [10].

Bien que ce rendement soit élevé comparativement à d'autres systèmes comme les MCI, les performances de cette pile pourraient être largement améliorées si nous arrivions à mieux gérer le problème de l'eau.

Plusieurs solutions sont offertes pour surmonter ce problème telle qu'une utilisation efficace des flux d'eau qui traversent la membrane, ou alors, influencer sur la structure poreuse des électrodes. La section suivante sera axée sur ce point. Comme nous le verrons un peu plus loin dans ce document, nous peignons sur les électrodes une encre catalytique dont l'élément qui supporte le catalyseur de platine est à base de noir de charbon, le Vulcan XC-72. Une voie prometteuse est de remplacer le noir de charbon par des nanostructures de carbone, car ainsi nous pouvons tirer profit de leur structure poreuse, de leur propriété de conduction électrique et également de leur grande surface spécifique.

L'utilisation de nanostructures de carbone pourrait réduire le coût engendré par la présence de platine comme catalyseur, car sur ce type de support catalytique, le platine déposé en plus petites particules est réparti de façon plus homogène et en moins grande

quantité [11]. Conséquemment, la surface réactive de l'électrode est plus importante car la distribution de platine est plus étendue.

2.3 Nanostructures de carbone

2.3.1 Introduction

Le carbone est connu sous plusieurs formes (diamant, graphite, fullerène, *etc.*). Il y a un peu plus d'une dizaine d'années, S. Ijima [4] a découvert une nouvelle forme de carbone baptisée les nanostructures de carbone .

Ces nouveaux types de carbones se présentent sous la forme de tubes fins et longs avec soit une paroi simple (SWNT) ou plusieurs parois (MWNT). De plus, ces tubes peuvent être fermés en leurs extrémités, dans ce cas on parle de nanocornes comme le montre les représentations à la Figure 5.

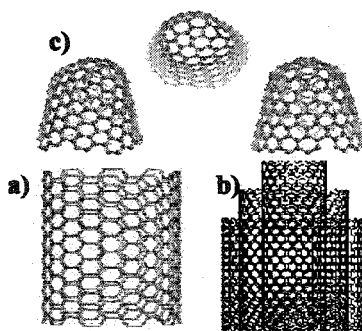


Figure 5. Représentations des différentes formes de nanostructures

a) SWNT, b) MWNT, c) Nanocornes

Les mécanismes de croissances de ces structures ont pour principe la vaporisation de noir de charbon suivi de la condensation de ce gaz de carbone sur une autre électrode métallique (fer ou cuivre) servant de catalyseur pour la croissance des structures.

Plusieurs procédés sont mis en œuvre pour la vaporisation du carbone : par l'intermédiaire d'un laser (technique de l'ablation laser), par un arc électrique (technique de la décharge par arc-électrique) ou amener le carbone directement sous forme gazeuse par l'intermédiaire d'un hydrocarbure gazeux comme l'acétylène (technique dite CVD). Dans ce dernier cas, la croissance des nanostructures se fait sur des particules métalliques de l'ordre du nanomètre [12][13].

Les échantillons sur lesquels se sont portés nos analyses proviennent d'une technique de croissance de nanotubes de carbone par broyage mécanique de carbone graphite mise au point à l'IRH.

Dans la section qui va suivre, on présentera brièvement les grands points de ce procédé car les caractéristiques de fabrication des échantillons seront utiles dans l'interprétation des résultats obtenus.

2.3.2 Broyage mécanique de carbone graphite et chauffage

Le procédé de croissance de nanostructures de carbones est basé sur le broyage mécanique du graphite sous atmosphère d'hydrogène et du chauffage du produit venant du broyage à des températures entre 600 et 800 °C.

Cette technique est très proche de la technique CVD mise à part le gaz carboné, qui est dans cette technique du méthane, et qui est produit à partir des étapes de broyage et de chauffage. Les structures croissent suite à la condensation de carbone gazeux sur des particules métalliques comme le fer ou le cobalt devenus nanométriques à cause du broyage.

D'autres ouvrages décrivent la croissance de nanostructures de carbones à partir d'acétylène à des températures de l'ordre de 800 °C [14]. De plus, le chauffage contribue à la fois à favoriser la formation de nanostructures mais aussi à mieux « graphitiser » le carbone [15].

Les analyses de ces échantillons par diffraction aux rayons X ou par imagerie électronique en transmission confirme la présence de structure comme le montre les Figures 6 et 7 suivantes.

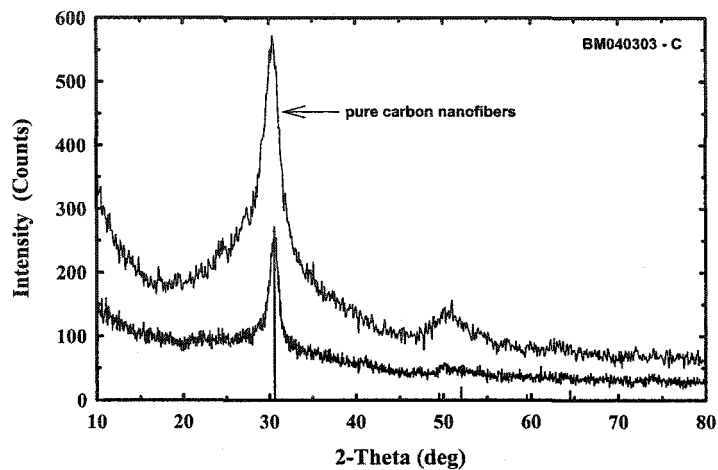


Figure 6. Premier pic de diffraction par rayons de l'échantillon BM040303 avec superposé le pic d'un échantillon de nanofibres de carbone pures

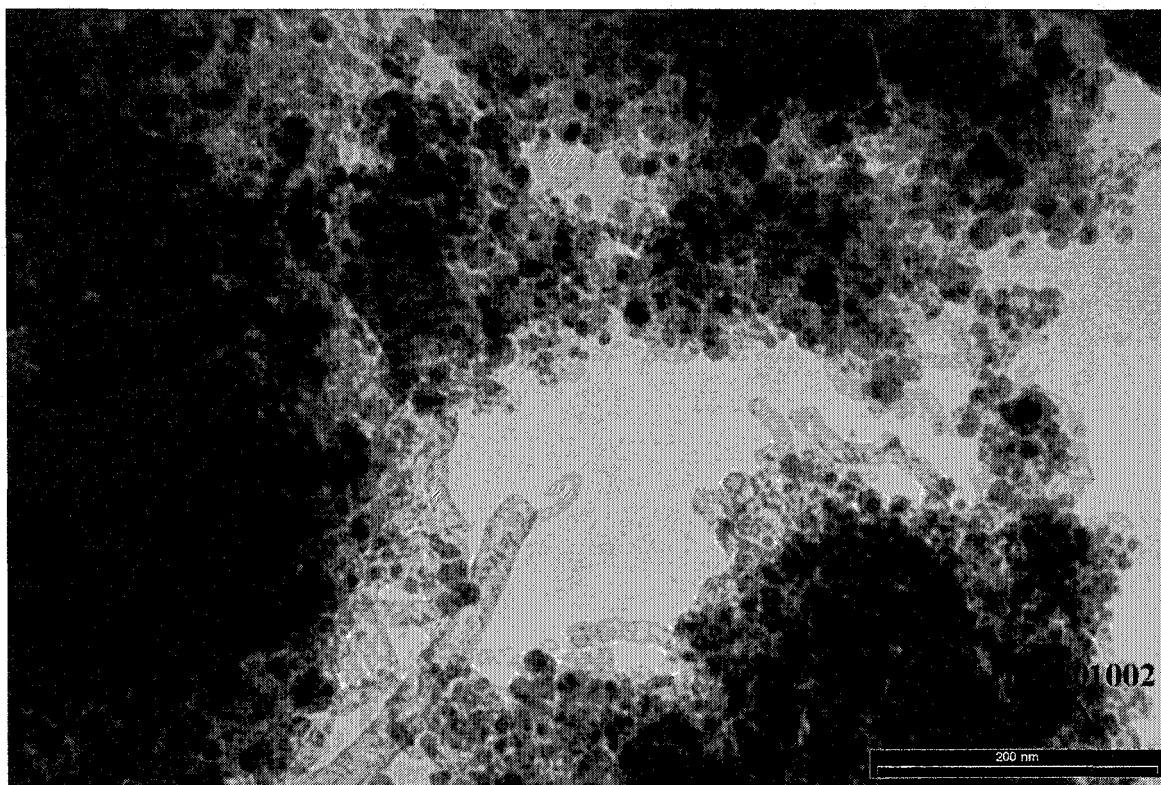


Figure 7. Image TEM montrant la dispersion des cristaux métalliques et la forme en bambou des nanostructures de carbonnes de l'échantillon BM301002.

2.4 Conclusion

Nous avons vu dans cette section la base de fonctionnement des PACs. Ce procédé électrochimique converti l'énergie chimique d'un combustible en électricité au moyen de deux réactions électrochimiques. Pour la PAC de type PEM, il s'agit de l'oxydation du combustible (H_2) à l'anode et la réduction du comburant à la cathode (O_2).

Les piles à combustible présentent une large gamme de puissances et d'applications.

Dans cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux piles PEM car elles ont l'avantage de fonctionner à de basses températures ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$). De plus, on promet à cette pile beaucoup d'applications que ce soit dans le domaine stationnaire que dans les transports.

Même si la pile PEM présente des avantages surtout en matière de rendement, de nombreux points restent à être surmontés parmi ceux-ci : l'approvisionnement en hydrogène, les problèmes de stockage de ce combustible, un rendement encore faible par rapport aux batteries et un coût encore élevé.

Les nanostructures produites à l'IRH sont basées sur le même procédé que la technique CVD, cependant le gaz carboné est produit pendant les étapes de broyage et de chauffage, alors que dans la technique CVD, l'acétylène est amené dans le four réactionnel. Les analyses par rayons X et imageries électroniques confirment la présence de ces structures. Nous verrons au chapitre V comment les mesures de conductivités électriques et la structure poreuse de ces échantillons nous portent à croire qu'ils pourraient remplacer le carbone Vulcan XC-72 dans la confection d'électrodes pour l'assemblage membrane-électrode d'une PAC.

D'autre part, la pile PEM a un grand défi technologique à relever à savoir le contrôle des différentes sources de polarisation : cinétique, ohmique et de concentration.

L'une des sources de la polarisation de concentration à haute densité de courant, est l'accumulation de l'eau à la cathode. La gestion de l'eau dans une pile PEM est un point clé pour en améliorer ses performances.

Nous allons étudier dans la section 3.2 qui porte sur les simulations numériques, comment nous pourrions utiliser les différents flux d'eau qui circulent dans une PAC de type PEM pour obtenir des meilleures performances.

III. GESTION DE L'EAU DANS UNE PILE PEM ET SIMULATION

3.1 Différentes polarisations et la problématique de l'eau

Montrons tout d'abord la courbe caractéristique d'une pile PEM.

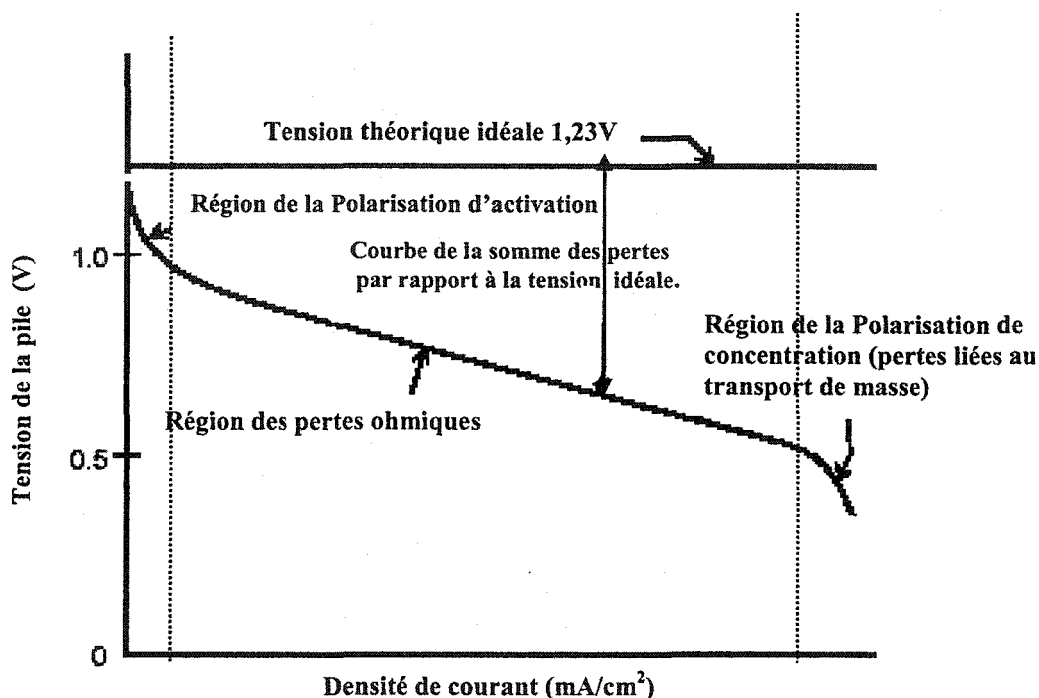


Figure 8. Courbe de polarisation d'une pile PEM

La courbe de polarisation représentée à la Figure 8 fait apparaître les effets des différentes polarisations qui influent sur la tension théorique maximale.

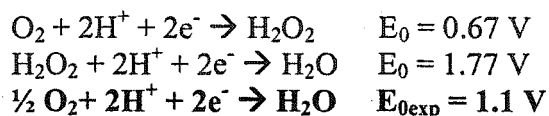
Nous avons mis en évidence trois parties de la courbe correspondant à trois effets sur la tension maximale.

1- La polarisation d'activation

Cette perte de tension est liée au fait que la cinétique des réactions influe sur la vitesse de déplacement des charges (H^+ et e^-). La réduction cathodique est plus difficile, donc plus

lente que l'oxydation anodique, c'est la raison pour laquelle, les effets de la polarisation d'activation à la cathode seront ceux qui auront le plus d'influence.

La tension théorique maximale que nous pourrions obtenir provenant du PCI de l'hydrogène est 1,23 V. Cependant la réduction de l'oxygène passe par une étape de formation de peroxyde d'hydrogène [16] qui fait passer la tension de 1,23 à 1,1 V.



De plus, H_2O_2 est particulièrement stable en milieu acide, ce qui rend sa réduction plus difficile car la membrane est acide.

Cette perte de tension est exprimée de façon empirique par l'équation de Tafel [17]:

$$\eta = -\frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (9)$$

avec : R : constante des gaz parfaits 8.32 J/K.mol,
 T : température en kelvin,
 I : courant débité,
 I_0 : courant maximal qui pourrait être obtenu sans la polarisation,
 α : coefficient de transfert de charge valant entre 0,1 et 0,5.
 F : constante de Faraday [9]

2- Polarisation ohmique

Cette chute de tension est attribuée à l'ensemble des résistances du circuit (la membrane, les électrodes, les fils, *etc.*)

3- Polarisation de concentration

Cette chute de tension est liée à la diminution de la concentration des réactifs sur les sites réactionnels. Cette baisse de tension est importante surtout à haute densité de courant car la production de l'eau à la cathode est plus abondante. Cela a pour effet de réduire l'accès de l'oxydant sur les catalyseurs.

Cependant, la conductivité protonique de la membrane est intimement liée à son humidité [18]. Nous voyons alors qu'il y a un équilibre à trouver pour que la membrane soit suffisamment humidifiée sans pour autant noyer ses électrodes.

L'eau joue un autre rôle important au sein de la pile PEM, à savoir le phénomène d'entraînement de molécule d'eau dit poussée électroosmotique. L'eau ($H^+ OH^-$) est une molécule qui possède un fort moment dipolaire, lors de la migration des ions H^+ de l'anode vers la cathode, des molécules d'eau se trouvent attirées par les ions H^+ et migrent vers la cathode également. Un coefficient n_d exprime le nombre de molécules d'eau transportées par ion H^+ [19] :

$$n_d = \frac{2.5}{22} \lambda ,$$

où λ est l'indice d'humidité de la membrane.

3.2 Simulation Numérique

Faisant suite à l'étude de J-F Coursange *et al.* [20] qui porte sur la comparaison de la gestion de l'eau entre une pile planaire et une pile cylindrique, nous avons utilisé ces modèles pour observer les effets d'une auto-humidification de la membrane en tirant profit du phénomène de « crossover ». On définit par « crossover » la perméabilité de la membrane aux gaz réactifs. Nous expliquerons plus en détails ces concepts dans le paragraphe 3.2.2.

J-F Coursange *et al.* [20] ont montré que la pile cylindrique a de meilleures performances que la pile planaire car l'eau ne s'accumule pas à la cathode comme c'est le cas pour le modèle planaire, ralentissant ainsi grandement la diffusion de l'oxydant. De plus, le ratio S_{cath}/S_{an} (S_{cath} et S_{an} représentent respectivement la surface à la cathode et à l'anode) est plus grand pour le modèle cylindrique que pour le modèle planaire, donc le taux de réaction est plus grand à la cathode pour un même taux de réaction à l'anode, mais cet effet reste minime comparé à la présence d'eau.

Ceci dit, il est aussi apparu que nous pourrions encore améliorer les performances du modèle de pile cylindrique en augmentant l'humidité aux interfaces membrane-électrodes puisque la densité de courant générée est directement proportionnelle à la quantité d'eau présente.

C'est la raison pour laquelle, nous avons tenté de trouver une méthode pour augmenter l'humidité à l'anode. Une des méthodes qui s'offrait à nous était d'utiliser le phénomène de « crossover ».

Nous avons donc appliqué l'auto-humidification par « crossover » à une pile planaire et nous avons analysé les résultats obtenus.

3.2.1 Les Équations Générales

Les phénomènes qui régissent le fonctionnement d'une PAC peuvent être simulés par un formalisme mathématique qui comprend les lois de conservation (masse et quantité de mouvement) et les équations de transport des espèces tout en tenant compte des réactions électrochimiques.

Tout d'abord il est important de signaler que les espèces considérées dans le modèle sont : H_2 , O_2 , H_2O_{vap} et N_2 . Les trois premières espèces sont évaluées et la dernière est déduite à partir de la fraction massique des autres constituants.

Conservation de la masse

Le principe de la conservation de la masse $m(t)$ se définit de la façon suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} m(t) = 0.$$

En exprimant $m(t)$ comme étant une intégrale triple sur le volume V de la masse volumique du fluide en un point M et à un instant t donné, nous pouvons écrire que :

$$m(t) = \iiint \rho(M, t) dV.$$

$$\frac{\partial}{\partial t} m(t) = \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho(M, t) dV = \iiint \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \iint \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS = 0$$

avec \vec{v} correspondant à la vitesse du fluide et \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface considérée.

Par les transformations d'Ostrogradsky nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial t} m(t) = \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho(M, t) dV = \iiint \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \rho \cdot \vec{v} \right) dV = 0,$$

Cependant dans notre cas, il nous faut également prendre en compte la disparition des réactifs (O_2 et H_2) et l'apparition de H_2O . Pour cela, il existe des termes dits « termes sources S_m » qui sont ajoutés à l'équation.

D'autre part, l'étude du fonctionnement de la pile est faite en considérant un régime permanent.

Ainsi l'expression précédente devient :

$$\vec{\nabla} \rho \cdot \vec{v} = S_m, \quad (10)$$

où :

- $S_m = S_{H_2} + S_{a_w}$ à l'anode,
- $S_m = S_{O_2} + S_{c_w}$ à la cathode.

Dans ces expressions :

- S_{H_2} représente la quantité d'hydrogène consommée à l'anode.

A l'anode nous avons: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$.

Si I est le courant débité par la pile, alors la valeur I/F (où $F = 96\,485,3383 \pm 0,0083$ C/mol [9] est la constante de Faraday) indique le nombre de moles d'électrons nécessaire pour fournir ce courant. En respectant la stœchiométrie de l'équation anodique, nous déterminons le flux d'hydrogène qui sera oxydé en fonction du courant I .

$$S_{H_2} = - \frac{I}{2F} M_{H_2} A_{cv}, \quad (11)$$

où dans cette expression :

- le signe moins exprime une disparition de matière,
- M_{H_2} est la masse molaire de l'hydrogène,
- A_{cv} est un ratio correspondant au rapport de la surface active sur le volume de la cellule. Nous exprimons ainsi S_{H_2} comme un flux par unité de volume pour une cellule donnée.

- S_{a_w} correspond à la consommation anodique de vapeur d'eau. Nous rappelons qu'à l'anode la pile a comme réactif un gaz formé de H_2 et H_2O_{vap} . Comme nous l'avons signalé dans la section précédente, l'eau a deux flux opposés :

- Un flux qui va de l'anode vers la cathode, il s'agit d'un phénomène d'entraînement nommé « poussée électroosmotique » qui est prédominant à forte densité de courant.
- Un flux qui va de la cathode vers l'anode, il s'agit d'un phénomène physique de diffusion nommée « diffusion-retour » lié à la différence de teneur en eau de part et d'autre de la membrane à faible densité de courant.

En considérant les deux phénomènes, nous calculons la quantité d'eau qui traverse la membrane en comptant positivement le flux allant de l'anode vers la cathode et négativement le flux allant de la cathode vers l'anode.

En considérant les deux contributions précédemment citées, nous définissons par α le coefficient correspondant à la quantité nette d'eau transportée lors de la migration d'un proton H^+ :

$$\alpha = n_d - \left(\frac{F}{I} D_w \left[\frac{C_w^c - C_w^a}{t_m} \right] \right), \quad (12)$$

où :

D_w correspond au coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane,

C_w^a et C_w^c correspondent aux concentrations d'eau à l'anode et à la cathode, respectivement, et t_m indique l'épaisseur de la membrane.

Dès lors S_{a_w} vaut :

$$S_{a_w} = - \frac{\alpha I}{F} M_{H_2O} A_{cv}, \quad (13)$$

de la même façon que pour H_2 à l'anode, nous évaluons la consommation de O_2 à la cathode.

Nous trouvons que :

$$S_{O_2} = - \frac{I}{2F} M_{O_2} A_{cv}. \quad (14)$$

Nous calculons également la quantité d'eau qui se trouve à la cathode provenant à la fois de la réaction de réduction de l'oxydant (O₂ ou air) et de l'eau qui a migré par « poussée électroosmotique ».

Cette valeur notée S_{c_w} s'exprime comme suit :

$$S_{c_w} = \left(\frac{1}{2} + \alpha \right) \frac{I}{F} M_{H_2O} A_{cv}. \quad (15)$$

Conservation de la quantité de mouvement

La conservation de la quantité de mouvement vient des équations de Navier-Stokes.

Rappelons brièvement les étapes permettant d'établir les équations de conservation.

L'équation locale fondamentale par unité de volume s'écrit :

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \bar{v} \cdot \bar{\nabla} v_i = \rho f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad (16)$$

où σ_{ij} correspond au tenseur des contraintes et v_i est la vitesse du mélange gazeux selon la direction i , et est défini comme :

$$\sigma_{ij} = -P \delta_{ij} + \tau_{ij},$$

où : $\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij}$ (tenseur des contraintes de viscosité) et où δ_{ij}

correspond au delta de Kronecker. Afin de tenir compte de la porosité de la couche de diffusion, nous ajoutons à l'équation précédente les termes sources S_{p_i} (i étant la direction étudiée) qui s'exprime comme :

$$S_{p_x} = -\frac{\mu v_x}{\beta_x},$$

où μ est la viscosité cinématique du fluide et β_x la perméabilité de la membrane selon la direction x et v_x la vitesse du fluide dans la direction x .

L'équation devient donc :

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \bar{v} \cdot \bar{\nabla} v_i = \rho f_i + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + S_{p_i}, \quad (17)$$

Équations de transport des espèces

Ces équations permettent d'évaluer les concentrations des espèces en présence. Comme il a été indiqué plus haut les espèces sont : N_2 , H_2O_{vap} , O_2 , et H_2 . L'espèce inerte dans ces calculs est N_2 qui se trouve déduite à partir de la somme des fractions massiques des autres espèces.

$$\text{Transport de } H_2 \quad \bar{v} \cdot \bar{\nabla}(\rho m_{H_2}) = \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_{H_2} + S_{H_2}, \quad (18)$$

$$\text{Transport de } O_2 \quad \bar{v} \cdot \bar{\nabla}(\rho m_{O_2}) = \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_{O_2} + S_{O_2}, \quad (19)$$

$$\text{Transport de } H_2O \quad \begin{cases} \bar{v} \cdot \bar{\nabla}(\rho m_{H_2O}) = \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_{a_{H_2O}} + S_{H_2O} \text{ à l'anode.} \\ \bar{v} \cdot \bar{\nabla}(\rho m_{H_2O}) = \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_{c_{H_2O}} + S_{H_2O} \text{ à la cathode.} \end{cases} \quad (20)$$

Pour compléter l'arsenal mathématique afin de simuler, il est nécessaire d'avoir des expressions empiriques pour évaluer certaines propriétés.

Parmi les plus importantes, nous pouvons citer :

- La conductivité de la membrane qui est fonction la teneur en eau dans celle-ci [19].

La relation qui lie les deux grandeurs est :

$$\sigma = (0,000514\lambda - 0,000326) \exp\left(1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{cell}}\right)\right) \times 10^{-2}. \quad (21)$$

Dans cette expression T_{cell} est la température absolue de la pile et λ est l'humidité de la membrane.

- Le calcul de la densité de courant est donné par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{R_m} [V_{oc} - V_{cell} - \eta], \quad (22)$$

où : V_{oc} est la tension circuit ouvert,
 V_{cell} est la tension imposée à la pile,
 η est la polarisation d'activation,
 R_m est la résistance ohmique de la membrane.

R_m étant la résistance de la membrane qui s'exprime par:

$$R_m = \int_0^{t_m} \frac{dt}{\sigma_m(t)}. \quad (23)$$

En regardant les équations (21), (22) et (23), nous remarquons qu'il y a une dépendance entre la teneur en eau et la densité de courant. La variable λ prend dès lors une très grande importance dans cette simulation. La gestion de l'eau dans la membrane devient un point crucial dans l'optimisation des performances de la pile.

3.2.2 Les hypothèses

Le principe d'auto-humidification, sur lequel nos modèles sont basés, s'inspire des travaux de Watanabe *et al.* [21]. Le concept est représenté à la Figure 9.

Concept

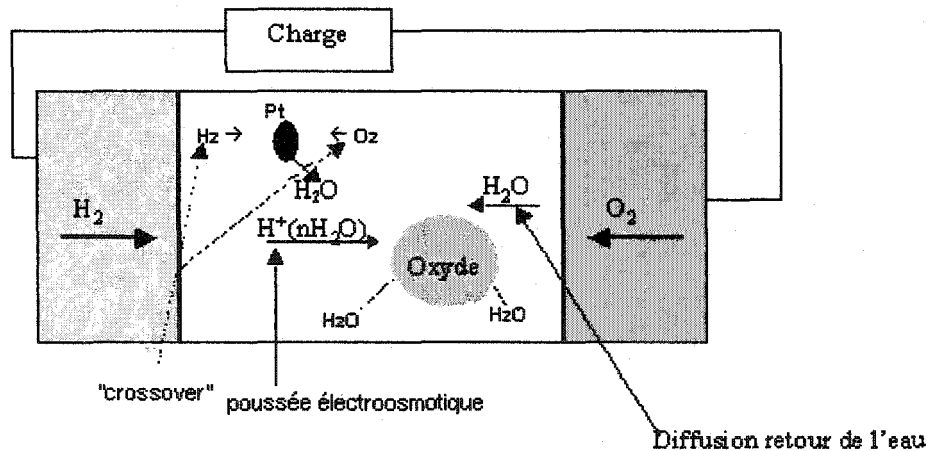


Figure 9. Schéma de principe de l'auto humidification

L'auto-humidification consiste à utiliser les molécules d'hydrogène et d'oxygène provenant du « crossover » pour former de l'eau par le biais des catalyseurs en platine qui sont introduits dans la membrane de Nafion. On entend par « crossover », la diffusion d'une quantité de gaz (oxygène ou hydrogène) qui traverse la membrane alors que la membrane devrait être normalement imperméable à ces réactifs. Ces petites quantités d'oxygène et d'hydrogène réagissent sur une particule de platine introduite dans la

membrane de Nafion de manière à former de l'eau qui, par la suite sera fixée sur des particules d'oxydes métalliques comme SiO_2 ou TiO_2 (Cf. Figure 9).

De cette façon, nous utilisons le « crossover » pour garder la membrane suffisamment humide, lui permettant par la même occasion d'assurer plus efficacement son rôle de conduction protonique.

Les simulations étudiées dans ce document ont été établies à partir d'hypothèses permettant de se rapprocher des conditions réelles de fonctionnement de la pile ou de simplifier les expressions mathématiques.

□ La température

La température des piles de type PEM est généralement de l'ordre de 70 °C et est considérée uniforme.

□ Les gaz

Les gaz sont humidifiés ou secs. L'humidification est moins importante à la cathode car la réduction de O_2 et la « poussée électroosmotique » génère beaucoup d'eau au côté cathodique. Une saturation en eau serait donc inutile. D'autre part, nous rappelons également que les pressions anodique et cathodique sont les mêmes.

□ Les phases

La phase prédominante dans la pile est la forme gazeuse. Toutes les espèces considérées sont gazeuses, cela concerne particulièrement l'eau qui, excepté dans la membrane se trouve intimement liée à H_2 et à l'air sous forme gazeuse.

□ La perméabilité

La perméabilité de la couche de diffusion est supposée isotrope. Cette simplification mathématique permet d'attribuer la même valeur de β pour les expressions de Sp_x , Sp_y et Sp_z . ($\beta = 10^{12}$)

□ Polarisation d'activation

Dans le calcul du courant, nous ne prenons en compte que la polarisation d'activation cathodique car la réduction cathodique est la réaction la plus difficile.

□ Débit d'hydrogène pour le « crossover »

La quantité d'eau produite par « crossover » est déterminée en fonction de la quantité d'hydrogène diffusée dans la membrane. Plus la membrane est humide, moins la quantité

d'hydrogène traversant la membrane est importante. Nous avons établi une relation entre la teneur en eau dans la membrane en Nafion et la quantité d'hydrogène qui migre au travers de celle-ci comme le montre la Figure 10.

Débit de H ₂ en ml	λ
100	0
12,5	5,2
0,25	14

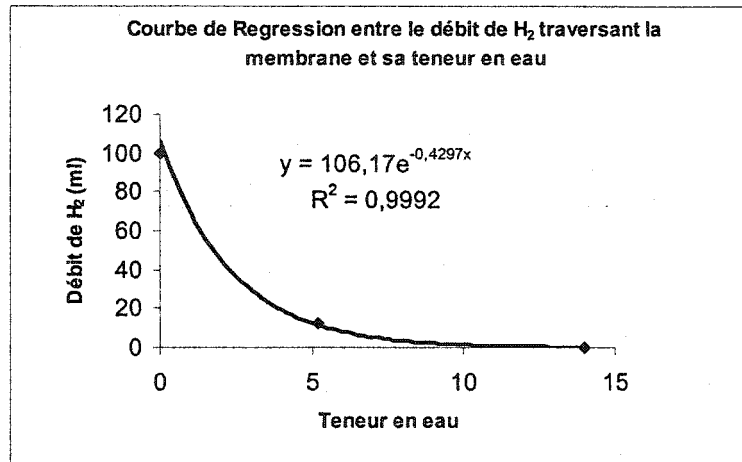


Figure 10. Courbe du débit d'hydrogène traversant la membrane de Nafion en fonction de sa teneur en eau

Cette régression est tirée des valeurs provenant de la référence [22] : λ est la teneur en eau dans la membrane. ($\lambda = 14$, la membrane est considérée pleinement humidifiée).

D'autre part, afin de mieux identifier les effets du « crossover » quatre cas ont été traités :

- Les gaz réactifs sont secs et la membrane est perméable à H₂.
- Les gaz réactifs sont humides et la membrane est perméable à H₂.
- Les gaz réactifs sont secs et la membrane est idéale (impermeable).
- Les gaz réactifs sont humides et la membrane est idéale.

Les paramètres de la simulation sont recensés au Tableau 3.

Tableau 3. Paramètres de la simulation

Paramètres	ANODE		CATHODE	
	sèche	humide	sèche	humide
Pression	1	1	1	1
Température	70°	70°	70°	70°
Stœchiométrie	1,5	1,5	2,5	2,5
Fraction molaire % (H ₂)	100	42	-	-
Fraction molaire % (H ₂ O)	0	58	0	8,8
Fraction molaire % (O ₂)	-	-	21,2	21,2
Fraction molaire % (N ₂)	-	-	78,8	70

3.2.3 Résultats et Discussion

Les deux cas qui vont être présentés visent à identifier les effets du « crossover » sur les gaz humides.

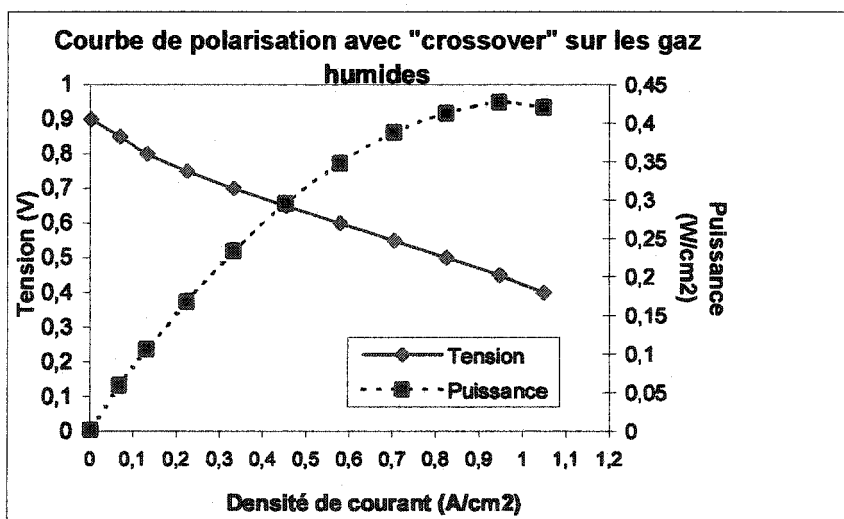


Figure 11. Effet du « crossover » sur les gaz humides

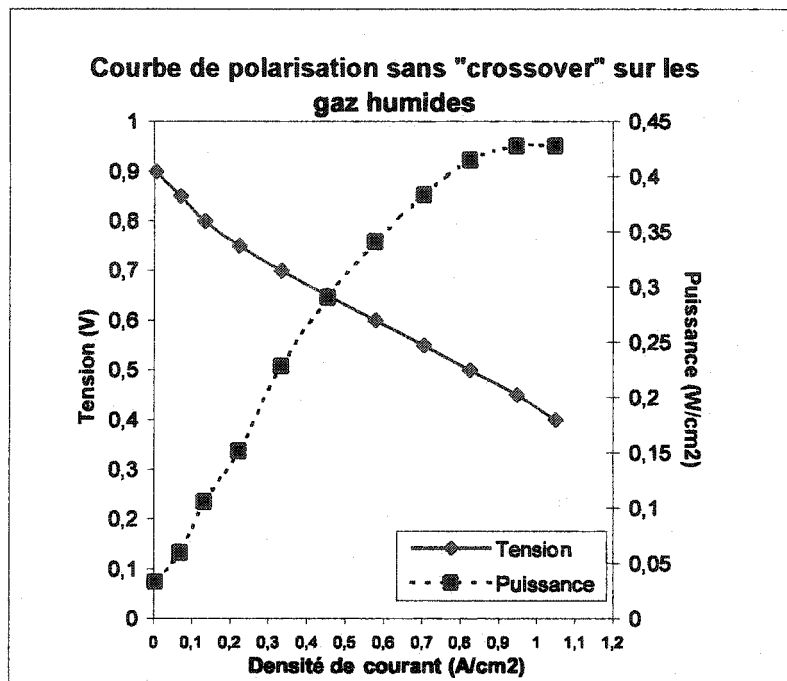


Figure 12. Courbe de polarisation sur les gaz humides sans « crossover »

Ces premiers résultats montrent que le « crossover » a très peu d'influence quand les gaz sont humidifiés (Figure 13 et Figure 14).

Voyons ce qui en est pour les gaz secs.

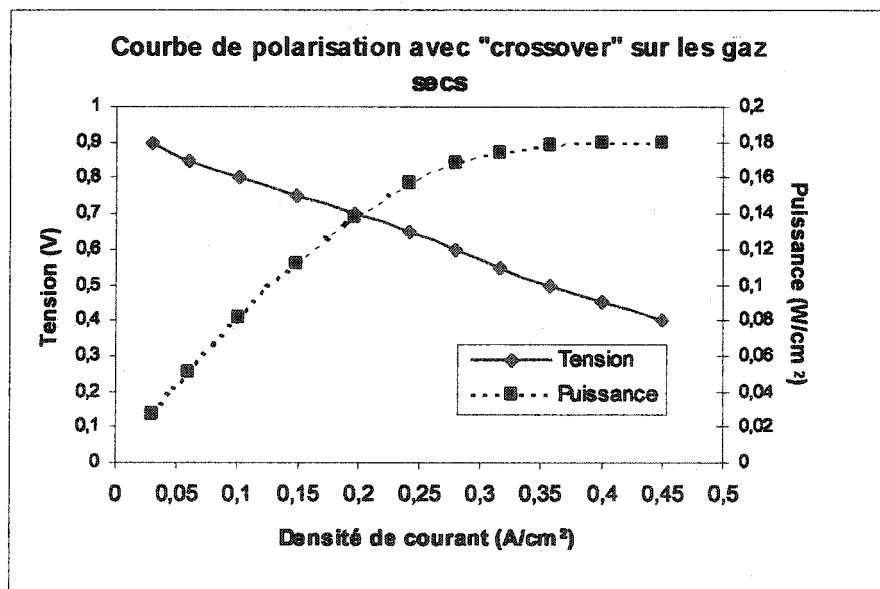


Figure 13. Courbe de polarisation des gaz secs avec « crossover »

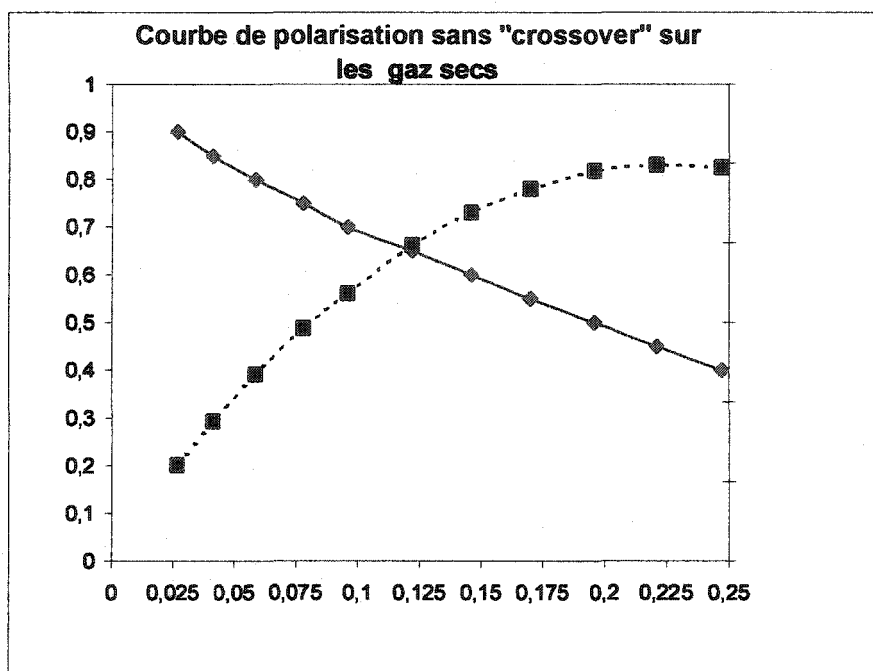


Figure 14. Courbe de polarisation des gaz secs sans « crossover »

Contrairement au cas où les gaz seraient humides, pour les gaz secs, l'effet du « crossover » est très marqué.

Nous remarquons l'importance du rôle que joue la gestion de l'eau dans le fonctionnement des piles à combustible. A partir des courbes, nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

- Tout d'abord, la pile supporte plus facilement les densités de courant élevées avec des gaz humides qu'avec des gaz secs (Figure 12 et Figure 14). Ce résultat est directement relié aux propriétés de conductivité protonique de la membrane en fonction de son humidité.
- Nous remarquons également que la pile supporte mieux le courant avec les gaz humides et sans le « crossover » qu'avec des gaz secs avec le « crossover » (Figure 12 et Figure 13). Il apparaît donc préférable d'humidifier les gaz que d'améliorer les performances du « crossover » pour augmenter les performances.
- Les performances de la pile fonctionnant avec des gaz humides sans « crossover » et la pile opérant avec des gaz humides avec « crossover » ont

les mêmes performances. Cela tendrait à montrer que pour des gaz humidifiés, le « crossover » ne joue aucun rôle. (Cf. Figure 11 et Figure 12)

Cependant, il ne faut pas oublier que les modèles ne décrivent pas de manière précise les processus qui se produisent dans la membrane. Les hypothèses faites sur l'estimation de l'eau produite par « crossover » et l'hypothèse concernant la linéarité à travers la membrane de Nafion (Cf. équation (12)) suffisent à montrer que les modèles doivent être améliorés en particulier sur la noyade de la cathode.

3.3 Conclusion

Nous avons présenté dans cette section une étude numérique sur la façon dont nous pouvions tirer profit des différents flux d'eau qui traversent la membrane d'une pile PEM.

Des recherches ont montré qu'il était possible d'améliorer les performances de piles PEM en augmentant l'humidité de la membrane à l'anode. Il est possible d'influer sur la porosité de la couche de diffusion comme l'ont fait D. Wilkinson *et al.* [23]. Une autre méthode est d'utiliser le phénomène de « crossover » qui correspond à la diffusion des gaz réactifs au travers de la membrane. En faisant réagir l'hydrogène et l'oxygène à l'interface de la membrane, en utilisant des oxydes métalliques comme SiO_2 et TiO_2 , nous pouvons humidifier la membrane.

Les simulations ont montré qu'il était préférable d'humidifier les gaz plutôt que de tirer profit du « crossover ». De plus, nous avons pu constater également que, le « crossover » n'avait aucun effet quand les gaz étaient humides. Dans la réalité nous pouvons douter d'un tel comportement car il est fort probable que les électrodes soient noyées.

Enfin, même si théoriquement nous nous apercevons que l'humidification des gaz semble être la meilleure option pour améliorer les performances d'une pile PEM, nous verrons dans la section qui suit que les risques de noyade des électrodes sont importants et qu'en fonction de la stœchiométrie des gaz et de la température de la pile, la membrane peut soit s'assécher ou les électrodes s'inonder. Dans les deux cas, cela se traduit par une chute importante de la tension, dans le premier cas à cause d'un mauvais transfert de

protons et dans l'autre cas, à cause d'une diminution de la concentration des réactifs aux sites réactionnels.

Ce système d'auto humidification serait particulièrement pratique pour les PAC de petites tailles où la cathode est exposée à l'air («air breathing fuel cell»). Ces piles qui ne possèdent pas de système d'humidification à l'anode pourraient profiter des flux d'hydrogène et d'oxygène pour s'humidifier.

IV. FABRICATION ET TEST D'AME DANS UN BANC D'ESSAI

4.1 Présentation de l'AME et Expérimentation

L'AME est le cœur même de la PAC (Figure 15.), elle permet à la fois de réaliser les réactions électrochimiques sur chacune des électrodes, mais également d'assurer le transfert de protons au travers de la membrane en Nafion. Les deux électrodes, matière poreuse carbonée, facilitent la distribution des gaz et la conduction électronique.

Dans l'agrandissement, nous voyons la zone triple (couche catalytique) correspondante à l'interface entre la membrane de Nafion et l'électrode. Dans cette région, nous trouvons la formation des protons sur le catalyseur, le transport des électrons par le carbone et le début de la migration des protons au travers de la membrane de Nafion.

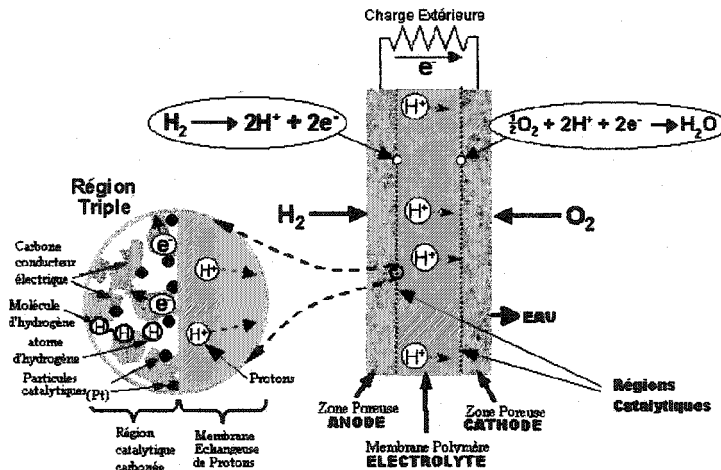


Figure 15. Représentation des différentes couches d'une pile PEM

Préparation des électrodes

Notre AME se présente comme la Figure 15.

La première étape consiste à confectionner les électrodes.

Nos électrodes sont en « carbon cloth » ou « carbon paper », il s'agit de tissu carboné ou de papier carbone (respectivement) permettant la conduction électronique et la diffusion des gaz jusqu'aux sites réactionnels. Nos électrodes sont traitées avec du TeflonTM afin de les rendre hydrophobes. La teneur en Teflon dans les électrodes est de 35 % en masse.

La couche de diffusion est découpée de façon à obtenir une surface réactionnelle de 4 cm² comme le montre la Figure 16. Sur cette parcelle de tissu, nous peignons une encre (encre catalytique) dont nous expliquerons les caractéristiques ultérieurement.

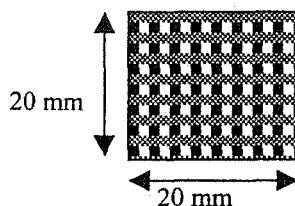


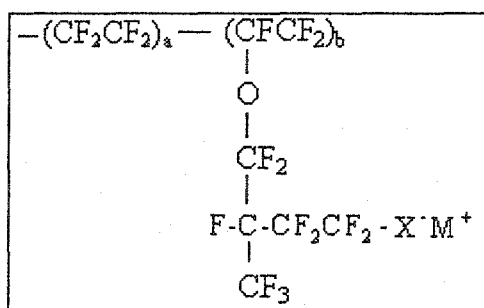
Figure 16. Schéma de la couche diffusion

Préparation de la membrane échangeuse de protons

La membrane que nous utilisons dans notre PAC est le NafionTM 112, qui a une épaisseur de 51 µm fabriquée par la compagnie Dupont [24].

Le Nafion est un ionomère, c'est-à-dire un polymère ayant des terminaisons à caractère ionique.

Sa structure chimique est comme suit :



Elle comprend des groupements tetra-fluoro-éthylène et des terminaisons ioniques, généralement X⁻M⁺ valent SO₃⁻ et H⁺.

La membrane est l'élément essentiel à la bonne marche de la pile, il faut qu'elle assure avec le plus d'efficacité les fonctions suivantes : une bonne conduction protonique et être un bon isolant électronique. La conduction protonique est assurée par l'eau qui libère son ion hydronium aux terminaisons SO_3^- de l'électrolyte ionomère. L'humidité de la membrane est donc un facteur important qui engendre une bonne conduction protonique. Pour que ses propriétés soient pleinement assurées, nous faisons un traitement de la pellicule de Nafion. Le traitement consiste à enlever les dépôts organiques avec du peroxyde d'hydrogène et ensuite, nous traitons la membrane avec de l'acide sulfurique pour amplifier son caractère acide [25].

Les étapes du traitement de la membrane de Nafion sont les suivantes :

- Bouillir le Nafion dans du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 10 %) pendant 60 minutes pour enlever les traces de dépôts organiques.
- Faire bouillir le Nafion dans de l'eau déminéralisée pendant 15 minutes, et ce à trois reprises (pour enlever les traces de H_2O_2).
- Faire tremper le Nafion dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 0,5M) pendant 5 minutes.
- Faire bouillir le Nafion dans de l'eau déminéralisée pendant 15 minutes, et ce à trois reprises (pour enlever les traces d'acide).

Préparation de la poudre catalytique

Cette préparation est d'une très grande importance car au cours de cette préparation, nous pouvons influencer sur la teneur en platine qui est le catalyseur de l'oxydation anodique et de la réduction cathodique.

En se basant sur les références [26] [27], notre mode opératoire se décrit comme suit :

Notre encre est une solution à base de poudre catalytique (poudre de Vulcan XC-72 contenant 80 % massique de noir de charbon et 20 % massique de platine), de solution de Nafion à 5 % en volume, d'isopropanol et d'eau déminéralisée.

La quantité des différents produits dépend des teneurs en Nafion et en platine que nous désirons peindre sur nos électrodes. Nos électrodes ont des teneurs de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ ou 1

mg/cm² de Platine et 1 mg/cm² de Nafion. L'eau et l'alcool présents dans la préparation ne servent qu'à titre de solvant.

Le mode opératoire que nous employons est le suivant :

Nous mélangeons la poudre de carbone Vulcan XC-72, la solution de Nafion 5 %, l'isopropanol et l'eau. Il faut bien prendre garde de ne pas mélanger directement le carbone avec l'isopropanol car cela crée une réaction exothermique pouvant s'enflammer (il faut humidifier d'abord la poudre avec un peu d'eau). Après avoir remué légèrement à la main, nous mettons la substance dans un bain à ultrason pendant une heure.

Concernant les quantités de chacun des produits pour fabriquer l'encre, notre base de calcul se présente comme suit :

Supposons que nous voulions fabriquer de l'encre pour 10 AME avec une teneur en platine moyenne de $\sigma_{Pt} = 0,5 \text{ mg/cm}^2$, une teneur en Nafion de $\sigma_{Nafion} = 1,0 \text{ mg/cm}^2$ et que nous ayons une poudre ayant une teneur massique Pt/C de 20 % et une solution de Nafion à 5 % masse,

Nous avons alors besoin de :

$$10 (\text{AME}) \times 2 \left(\frac{\text{élec}}{\text{AME}} \right) \times 4 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{élec}} \right) \times 0,5 (\text{mg/cm}^2) = 40 \text{ mg de platine}$$

$$\Rightarrow \frac{40 (\text{mg})}{20\%} = 200 \text{ mg de Vulcan XC-72}$$

$$10 (\text{AME}) \times 2 \left(\frac{\text{élec}}{\text{AME}} \right) \times 4 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{élec}} \right) \times 1 (\text{mg/cm}^2) = 80 \text{ mg de nafion}$$

$$\Rightarrow \frac{80 \text{ mg}}{5\%} = 1600 \text{ mg de solution de nafion 5 \%}$$

Dans une prochaine étape, il sera intéressant de fabriquer l'encre avec du carbone issu des procédés de croissance de nanostructures de carbone mis au point à l'IRH.

Dépôt de l'encre sur les électrodes

Nous effectuons notre dépôt en peignant les électrodes avec l'encre catalytique préalablement préparée. Connaissant la surface et la masse de nos électrodes, la masse de platine contenue dans notre encre, nous peignons la quantité adéquate d'encre de façon à

obtenir la teneur en platine désirée sur nos électrodes. Pour ne pas fausser la quantité d'encre à peindre, il est important d'attendre que les solvants soient suffisamment évaporés. Nous nous assurons de cela, en vérifiant que la masse de l'électrode est constante avant de peindre les couches supplémentaires d'encre.

Pressage à chaud

Nous assemblons les différents éléments constituant l'AME en effectuant un pressage à chaud. Nous pouvons faire varier trois paramètres qui sont la pression de presse, la durée et la température de presse.

Dans la littérature, nous trouvons beaucoup de techniques de pressage différentes [27][28]. Généralement, P varie de 30 atm à 200 atm; T varie de 100 °C à 180 °C; et t varie de 30 s à 5 min. Les valeurs les plus souvent rencontrées sont: $P = 50$ atm, $T = 125$ °C, $t = 120$ s pour la fabrication d'AME à partir de Nafion 117 dont l'épaisseur est de l'ordre de 200 μm .

Les paramètres de pressage que nous avons utilisé sont les mêmes hormis la pression que nous avons appliquée à 30 atm pour éviter d'endommager la membrane de Nafion 112 compte-tenu de sa plus faible épaisseur par rapport au Nafion 117. Ces paramètres très importants ont des conséquences sur la qualité de l'AME. La membrane peut facilement être détériorée soit parce que nous l'avons pressé trop fort, trop longtemps ou à une température trop élevée. Dans ces cas là, l'AME peut être fendue entraînant des fuites. Dans le cas inverse, les électrodes ne sont pas bien fixées sur la membrane de Nafion et les contacts sont mauvais, cela se nomme la délamination. Tous les phénomènes de transport de charges sont alors mal assurés.

Banc d'essai

Notre banc d'essai se présente comme la Figure 17 qui suit :

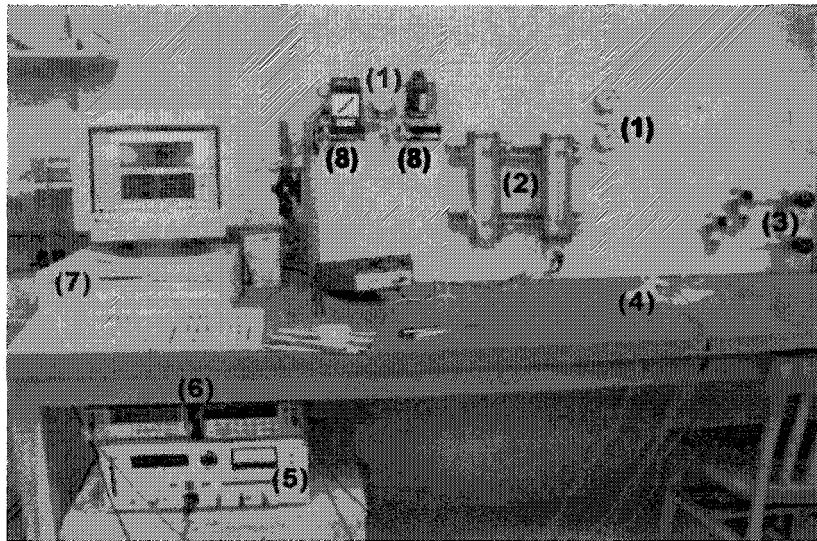


Figure 17. Photo du banc d'essai

Le banc d'essai comprend les organes suivants :

- 1- Deux indicateurs de pression
- 2- Deux humidificateurs en acier inoxydables contenant de l'eau déionisée, qui ont pour rôle d'humidifier les gaz avant leurs entrées dans la PAC.
- 3- Deux valves de Pression-Arrière, permettant augmenter la pression des gaz dans le montage jusqu'à 25 psig (2,7atm).
- 4- Une PAC à 6 canaux (Cf. annexe-2) alimentée en air et en hydrogène dont la surface active de l'AME est de 4 cm².
- 5- Un potentiostat Modèle 362 de EG&G Princeton Applied Research, qui permet de faire varier le courant débité dans le circuit jusqu'à 1 A.
- 6- Un multimètre Hewlett Packard 3401 servant de voltmètre et un multimètre Fluke 45 servant d'ampèremètre, l'identification des deux appareils s'est faite en allouant comme voltmètre l'appareil qui avait la plus grande résistance interne.
- 7- Un ordinateur recevant l'ensemble des données (débits des différents gaz, les valeurs de la tension et du courant, et les courbes de polarisation (U vs i et P vs i)).

- 8- Un contrôleur de débits, 10 l/min de marque MKS modèle 1179A14CS1BV pour l'air et un débitmètre de marque Aalborg modèle GFM17 allant jusqu'à 200 ml/min pour l'hydrogène.
- 9- L'acquisition de données se fait au moyen de carte d'interface pour la lecture des multimètres et par l'intermédiaire de carte PCI de National Instruments pour la lecture du débitmètre et du contrôleur de débit.
- 10- Il est possible de chauffer les gaz au moyen d'un élément chauffant ou de ceintures chauffantes qui entourent les humidificateurs et qui n'ont pas été représentées ici.

4.2 Résultats et discussion

Après plusieurs essais, notre meilleure AME présente les caractéristiques suivantes :

- Puissance maximale atteinte de 250 mW à $I = 0,6$ A
- La pile peut supporter jusqu'à 1 A sans être noyée.

Comme nous pouvons le voir à la Figure 18, les principaux paramètres de nos tests sont :

- Des débits constants pour l'hydrogène (30 ml/min) et pour l'air (100 ml/min),
- Les conditions d'opérations sont 23 °C sous pression atmosphérique, et
- La teneur en platine sur les électrodes est de 1 mg/cm².

Les courbes obtenues ont l'allure que nous leur prévoyions (Cf. Figure 8), nous y voyons deux des trois zones caractéristiques, à savoir :

- la région de la polarisation d'activation de 0 à 0,1 A.
- la région de polarisation ohmique de 0,1 à 1 A.

Nous n'avons pas la zone de polarisation de concentration car nous n'avons pas été jusqu'à « noyer » la pile.

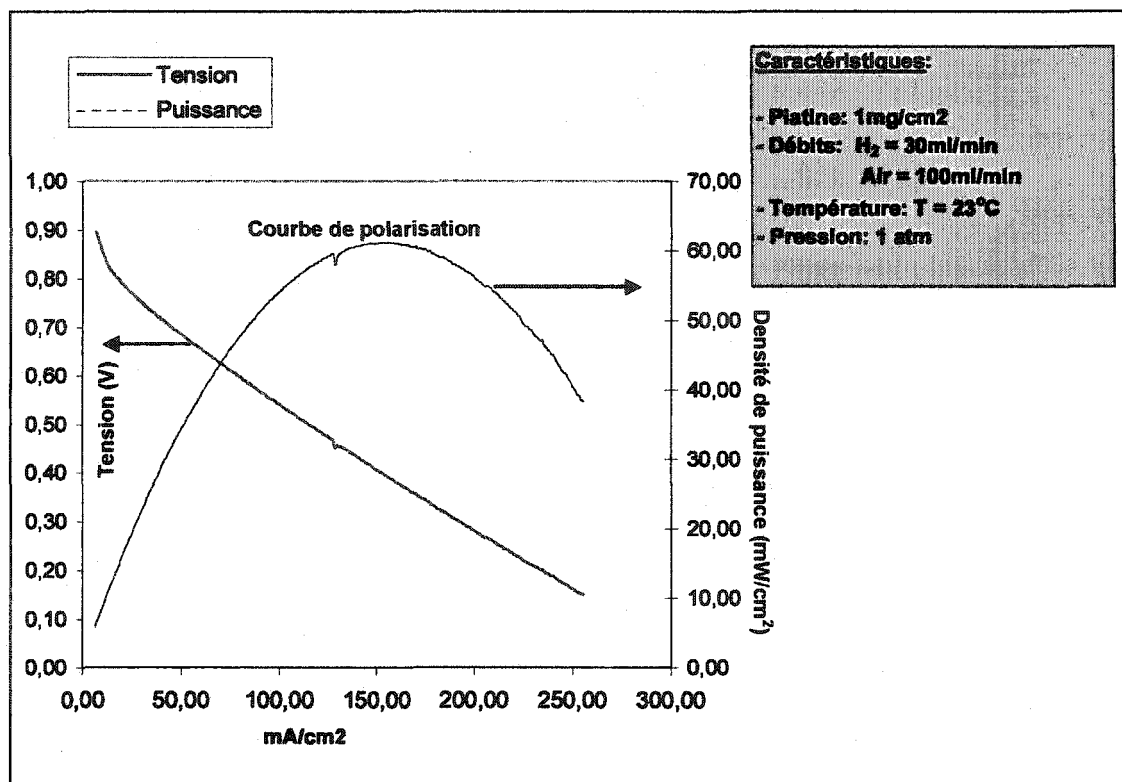


Figure 18. Courbe de polarisation de notre pile

La Figure 18 montre un exemple de résultats que nous avons obtenu pour une de nos AME. Nos résultats restent encore bien en deçà de celles que nous trouvons dans les articles spécialisés. A la Figure 19, nous avons comparé les résultats provenant de l'article de T.Yoshitake *et al.* [11] et ceux obtenus par expérience. Nous voyons qu'ils présentent une certaine similarité.

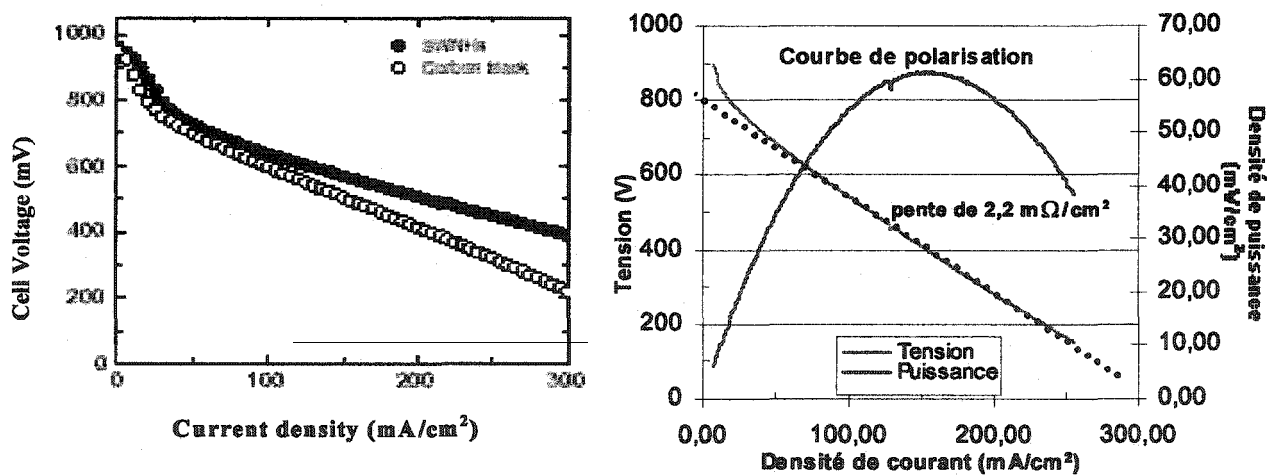


Figure 19. Comparaison entre deux courbes de polarisation

L'article référencé des travaux de T.Yoshitake *et al.* [11] utilise de l'oxygène pur plutôt que de l'air. Cependant la résistance ohmique par unité de surface dans la région de la polarisation ohmique, est sensiblement la même ($1,6 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ pour T.Yoshitake et $2,2 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ pour nous). C'est précisément cette valeur de résistance ohmique qui nous donne de moins bonnes performances. Nous l'obtenons en calculant la pente de la régression linéaire de la zone où il y a la polarisation ohmique.

Dans les articles de E. Passalacqua *et al.* [29] ainsi que celui de Z. Qi et A. Kaufman [30], nous déduisons des valeurs de l'ordre $0,6$ et $0,35 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$. Les grandes valeurs de résistances qui caractérisent nos AME engendrent de fortes chutes de tensions. Il est très difficile d'attribuer les raisons de ces disparités sur la valeur de la résistance (contact entre les différentes couches de l'AME lors du pressage, humidité de la membrane, fils électriques superflus dans le montage électrique, *etc.*).

D'autre part, en considérant nos conditions expérimentales, des études montrent qu'il existe des risques de noyade des électrodes. En effet, K. Tüber *et al.* [31] ont observé qu'avec une surface active de 4 cm^2 , des débits de H_2 de 35 ml/min et d'air de 150 ml/min la densité de courant chute de 278 mA/cm^2 à 150 mA/cm^2 après 15 min de fonctionnement. Cette chute de courant est attribuée à la condensation de l'eau dans les électrodes et également dans la couche de diffusion. Cette condensation s'explique par le lien existant entre les conditions de températures et la stœchiométrie des gaz lors du fonctionnement de la pile et l'humidité relative des gaz. K. Tüber *et al.* montrent que pour une humidité relative élevée pour l'air ($\text{RH} = 90 \%$) et une stœchiométrie élevée (20), il faudrait que l'air soit chauffé à environ 60°C pour éviter la condensation ou l'assèchement. Si la température est inférieure à 60°C la cathode risque d'être saturée en eau, il existe donc un risque de « noyade », par contre si la température est supérieure à 60°C , l'électrode risque de s'assécher. Par la même occasion, en observant le graphique à la Figure 20, K. Tüber *et al.* montrent qu'à stœchiométrie élevée et une humidité relative proche de 90% , il faut des conditions de températures élevées (supérieure à 40°C) pour éviter la condensation de l'eau dans les électrodes. De plus, ils montrent que pour une valeur donnée d'humidité relative, il existe un lien entre la température de la pile et la stœchiométrie de l'air. Si le lien entre les deux grandeurs n'est pas respecté, il se

peut que la membrane s'assèche à cause de la stœchiométrie élevée ou à cause de la température élevée de la membrane.

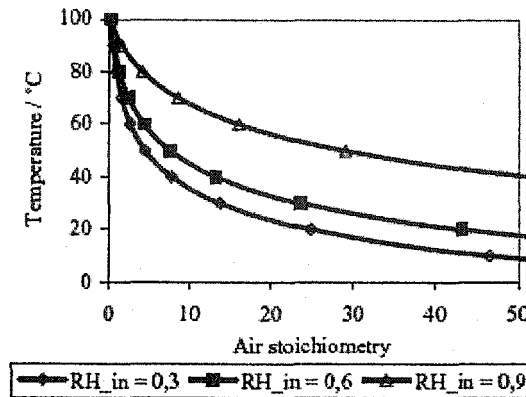


Figure 20. Stœchiométrie nécessaire pour obtenir de l'air complètement humidifié à la sortie de la pile selon la température de fonctionnement de la pile. Référence [31]

Enfin, nous remarquons que la valeur de 150 mA/cm^2 à 500 mV correspond exactement aux valeurs que nous obtenons. Les changements que nous avons pu faire en opérant à stœchiométrie élevée et haute température n'ont pas donné de résultats concluants sans doute que le temps d'attente pour activer la pile n'a pas été assez long.

4.3 Conclusion

Cette étude sur les piles à combustible et sur la gestion de l'eau, nous a permis de mieux se rendre compte de la complexité des mécanismes qui prennent place au sein d'une PAC de type PEM. Les travaux expérimentaux et de simulation montrent à quel point la gestion de l'eau est un point crucial dans l'amélioration des performances des piles à combustible. Beaucoup de travaux sont menés pour trouver des solutions au problème de l'eau. Nous avons vu que les effets bénéfiques du « crossover » sur les gaz secs améliorent les performances d'un facteur 2. Cet effet est moins visible sur les gaz humides. Cependant, il est apparu qu'humidifier les gaz donnaient de meilleurs résultats que le « crossover » sur des gaz secs. D'autre part, les performances entre les gaz humides avec « crossover » sont 4 fois meilleures que celles avec les gaz secs sans « crossover ».

Expérimentalement, nous avons vu que l'humidification des gaz pouvait noyer les électrodes et en particulier l'accès de l'air sur les sites réactionnels. Néanmoins, au cours cette phase expérimentale, nous avons réussi à mettre au point un procédé de fabrication d'AME, qui nous permet d'obtenir des valeurs reproductibles et comparables avec d'autres auteurs. Cependant, il semble nécessaire d'ajouter des éléments sur le banc d'essai de façon à connaître l'humidité relative des gaz à la sortie de l'humidificateur comme à la sortie de la pile, car, comme nous l'avons vu, ces valeurs ont beaucoup de répercussions sur le comportement de la pile.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, un des autres points importants dans les piles à combustible est la teneur en platine qui est un matériau très coûteux. Pour réduire ce coût, il serait avantageux de mieux répartir le précieux catalyseur, de manière à le rendre plus efficace et d'en utiliser moins. L'apparition de nouveaux matériaux comme les nanostructures de carbones semblent être une réponse à ce nouveau défi.

Le chapitre suivant présentera la caractérisation de nouvelles structures de carbones fabriquées à l'IRH. Leurs propriétés de conduction électrique associées à leur grande porosité nous font penser que ces matériaux pourraient remplacer l'actuel support catalytique des piles PEM à base de carbone Vulcan XC-72.

V. CARACTÉRISATION DE POUDRES DE CARBONE NANOSTRUCTURÉES

5.1 Mesure de la conductivité électrique

Rappelons tout d'abord que le carbone graphite possède des atomes hybridés sp^2 et que les molécules de carbones ayant une structure graphitique possèdent 3 orbitales moléculaires σ et une orbitale moléculaire π par atome de carbone comme le montre la Figure 21.

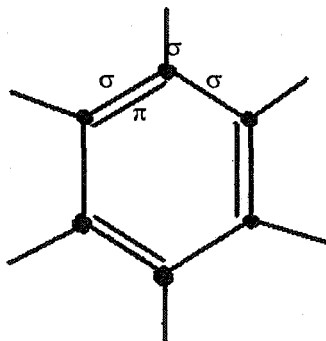


Figure 21. Représentation du carbone graphite

Ce sont précisément ces électrons qui se trouvent sur les orbitales π liantes et la faible largeur du gap d'énergie entre la dernière bande de valence et la première bande de conduction qui font que ces matériaux peuvent être conducteurs électriques [32][33].

En effet, en réalité plusieurs conformations du carbone graphite existent en fonction de la position des orbitales π dans l'anneau hexagonal. Ces différentes conformations s'expliquent par la délocalisation des électrons se trouvant sur les orbitales π . Cette délocalisation conduit à des nuages d'électrons au-dessus et en dessous des plans de graphites. Ces électrons presque libres sont la cause de la conduction électrique du graphite. Si le matériau est isolant électrique cela signifie qu'il n'a pas de structure cristalline (matériau amorphe) en supposant qu'il n'ait subi aucun dopage. En effet, nous supposons que dans les matériaux amorphes les atomes sont disposés de façon aléatoire

ne permettant pas aux électrons de se déplacer. Pour l'ensemble de nos échantillons la conduction est de nature ohmique. La conductivité électrique σ (S/cm) se calcule à partir de la mesure de la conductance. Connaissant la longueur de l'échantillon et la surface des électrodes, nous déduisons la conductivité par la formule suivante :

$$\sigma = l / (R S) = G l / S, \quad (24)$$

avec G la valeur de la conductance en S,

l la longueur de l'échantillon 0,3 cm,

S la surface des électrodes 19,6 cm².

Il est très important de conserver la même longueur d'échantillon lors des mesures, car sinon, la pression exercée par le ressort est plus importante et les valeurs de la conductivité électrique sont plus élevées. D. Pantea *et al.* [5] ont montré que ces augmentations de la conduction avec la pression sont liées à un meilleur contact entre les atomes lorsqu'ils sont soumis à une forte pression.

Nos mesures ont été effectuées avec un impédancemètre Hewlett Packard 4284A. L'échantillon à mesurer était placé dans une cavité cylindrique en acrylique. A chaque extrémité deux électrodes en aluminium nous permettaient de prendre la mesure de la conductance et nous déduisons la conductivité par l'équation (24). Une des électrodes est un piston dont la surface en contact avec l'échantillon est de 19,6 cm². Ce piston est entouré par un ressort qui exerce sur l'échantillon une pression de 540 kPa. Une attention particulière était apportée à prendre soin d'éviter tout contact avec l'humidité car cette contamination fausse de beaucoup les mesures.

Les échantillons se différencient par leurs paramètres de fabrication. Ceux que nous avons étudiés, sont issus du broyage mécanique de carbone graphite suivi d'un chauffage. Les échantillons sont préparés en mélangeant dans un creuset en acier du fer, du cobalt et du noir de charbon. Le mélange poudreux est préalablement chauffé à 1000 °C avant d'être broyé pendant 12 heures sous atmosphère d'hydrogène à 14,3 atm à température ambiante. Lors du broyage, il peut se former du carbure de fer. La présence de cobalt a principalement pour but de favoriser la formation d'alliage fer/cobalt pour conserver la nature métallique du fer qui est essentielle pour la croissance des nanostructures.

Dans un deuxième temps, les échantillons sont chauffés pendant 1 h 30 min à des températures qui sont différentes d'un échantillon à l'autre.

Dans le Tableau 4, nous listons les températures de chauffage des échantillons, leurs compositions molaires et massiques en carbone, fer et cobalt et la mesure de la conductivité électrique.

La température de chauffage s'échelonne de 500 °C à 800 °C car des études ont montré que la formation de nanostructures de carbones par décomposition catalytique de l'acétylène se faisait vers 700 °C [13].

Tableau 4. Regroupement des paramètres des différents échantillons étudiés

Echantillons	Chauffage	% massique			% atomique			Conductivité
	°C	Fe	Co	C	Fe	Co	C	S/cm
BM071102	500	37,5	18,4	44,1	14,4	6,7	78,9	0
BM201102	600	20	23,3	56,7	6,5	7,2	86,3	0
BM301002	600	67,7	15	17,3	42,8	8,9	49,3	0,9785
BM091202	675	59,3	14,2	26,5	30,3	6,8	62,9	2,4
BM230403	700	44,3	11	44,7	16,9	4	79,1	0,848
BM040303	700	63,75	4,94	31,31	29,8	2,19	68	0,992
BM040303 pur	700	0	0	100	-	-	100	0,821
BM100203	700	92,1	6,2	1,7	87	7,5	5,5	2,36
BM140103	800	32,8	5,65	61,54	10,1	1,7	88,2	0,771
BM120803	700	43,3	6,68	50	13	1,56	85,5	0,978

A la Figure 22, nous avons représenté la conductivité électrique en fonction de la teneur en métaux.

Nous remarquons que pour des échantillons en points blancs sur la Figure 22, la valeur de la conductivité électrique est indépendante de la teneur en métaux.

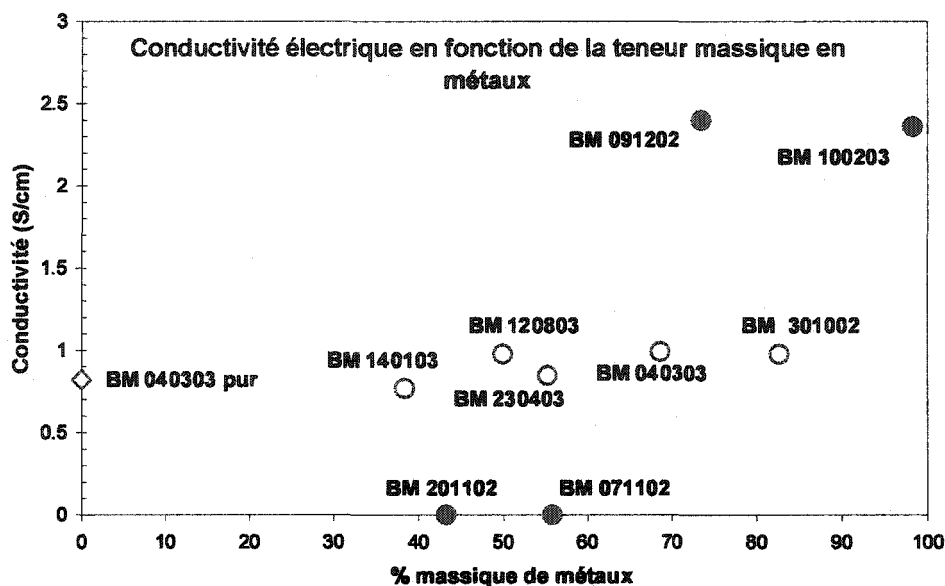


Figure 22. Représentation de la conductivité électrique en fonction de la teneur massique en métaux.

Pour ces échantillons, la conductivité électrique moyenne est de l'ordre de 0,85 S/cm. Compte-tenu des conditions dans lesquelles ces échantillons ont été faits, nous supposons que la conductivité électrique est liée à la structure graphitique des échantillons après leur chauffage.

En effet, si nous regardons la Figure 23 ci-dessous, nous pouvons schématiser le processus de conduction. Comme nous le voyons sur cette figure, les particules métalliques ne se touchent pas, c'est donc les zones de contacts entre les atomes de carbones qui contribuent à la conduction électrique.

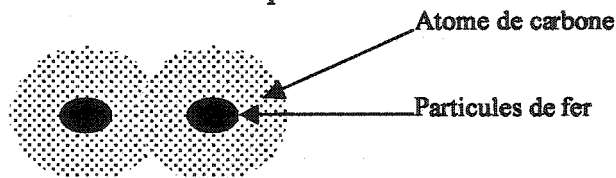


Figure 23. Schéma du positionnement des atomes carbonés par rapport aux particules métalliques.

A travers la Figure 24 nous pouvons également montrer le rôle que joue le carbone dans la conduction électrique. En effet quand la teneur atomique en carbone est suffisamment importante (supérieure à 40%) et que ces carbones présentent des nanostructures ($600 < T < 800$ °C), alors la conduction électrique est assurée par ces carbones et non par les métaux et la conductivité est de l'ordre de 0,85S/cm.

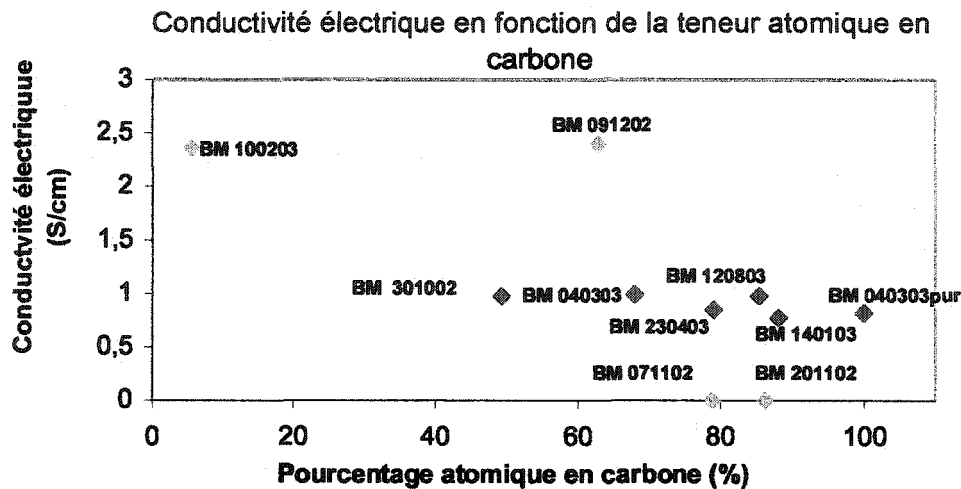


Figure 24. Conductivité électrique en fonction de la teneur atomique en carbone dans l'échantillon

Cependant, nous nous apercevons que cette figure présente trois échantillons qui ne cadrent pas avec cette règle. Les échantillons BM071102 et BM201102 sont quasi-isolants. Cette absence de conductibilité est due à l'absence de structure cristalline. En effet au Tableau 4, nous constatons que ces échantillons ont été chauffés à des températures valant 500 °C et 600 °C respectivement. Nous estimons que cette température n'est pas suffisante pour donner aux échantillons une structure cristalline définie. C.A Grimes *et al.* [15] ont montré que l'augmentation de la température améliorerait la structure graphitique du carbone. L'échantillon BM 091202 présente toutes les caractéristiques pour avoir une conductivité électrique de l'ordre de 0,8 S/cm, la valeur anormalement élevée de 2,4 S/cm est attribuée à une mauvaise manipulation, certainement une contamination en eau. Comparativement à ces échantillons le carbone Vulcan XC-72 comportant 20 % de platine et 80 % de carbone massique donne une conductivité électrique de 1,262 S/cm.

A travers ces mesures, nous nous rendons compte que les échantillons fabriqués à l'IRH sont suffisamment conducteurs électriques pour remplacer les supports catalytiques actuels à base de carbone Vulcan XC-72.

5.2 Mesure de la porosité et surface spécifique

Nous avons effectué des mesures de porosité sur certains de nos échantillons par les courbes d'isotherme d'adsorption d'azote et également par l'intrusion de mercure. Les courbes de volumes d'azote adsorbés et désorbés font apparaître une courbe de type IV marquant le caractère mésoporeux du matériaux. Quand $P/P_o > 0,95$ la courbe s'apparente à une courbe type II marquant l'absence de structure poreuse [34] [35]. Cette forme de courbe indique que le matériau BM 040303 est globalement meso-poreux comme le montre la Figure 25. De plus, la mesure de la surface spécifique est de $247 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le BM 040303 pur et de $48,9 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon BM 040303 avec les particules métalliques.

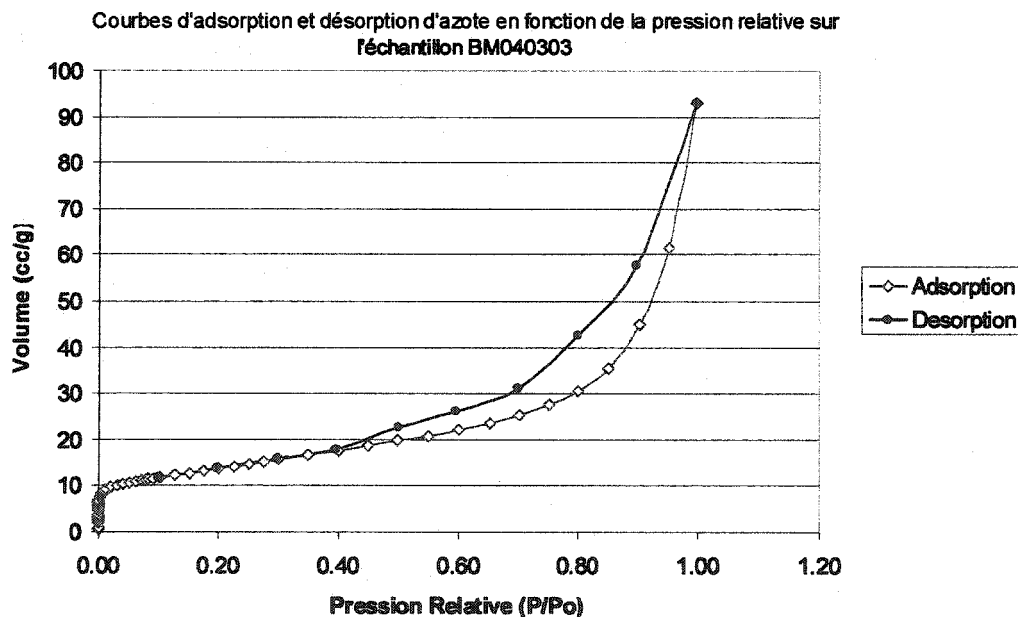


Figure 25. Adsorption et désorption de N_2 dans l'échantillon BM040303

En comparaison, le carbone Vulcan XC-72 et le BM 040303 pur ont presque la même surface spécifique $250 \text{ m}^2/\text{g}$ [25]. Les résultats d'analyse nous indiquent aussi que la structure micro poreuse est très faible puisque, pour des rayons de pores inférieurs à 2 nm, le volume poreux n'est que de $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Les mesures avec le porosimètre au mercure montrent également une structure meso/macro poreuse. En effet à la Figure 26, nous voyons deux pics, l'un quand les pores font 40 nm de diamètres et l'autre, quand les pores ont environ 1700 nm de diamètre. Ces ordres de grandeurs sont supérieurs à 30 nm ce qui confirment que ces échantillons ont une structure plutôt macro poreuse.

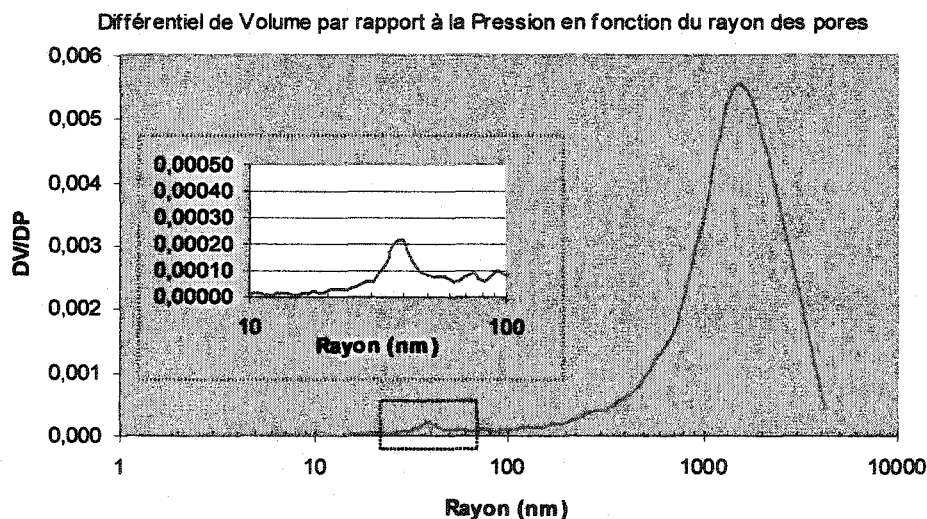


Figure 26. Représentation du différentiel de volume par rapport à la pression en fonction du rayon des pores en nm

De plus, la mesure de la surface spécifique avec le porosimètre au mercure donne une valeur de $87,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur comprend essentiellement la surface interne de l'échantillon. En comparant les deux valeurs obtenues par BET et par le mercure, nous estimons la surface externe spécifique à $159,7 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon BM 040303 pur.

Nous pouvons donc dire que, globalement, la structure de cet échantillon est macro poreuse. D'autre part, comme nous avons pu le voir sur les images TEM à la section 2.3.2, ces échantillons présentent des nanostructures de forme tubulaire. L'un des intérêts

de cette structure face à celle présentant des plans graphitiques, c'est que toute la surface externe des tubes peut servir de sites réactionnels, ce qui n'est pas le cas pour le carbone Vulcan XC-72, où les interstices entre deux amas de carbones (graphènes) sont difficiles d'accès.

D'autre part, comme mentionnées par d'autres études [27] [29] comparativement au Vulcan XC-72, le grand volume des pores du noir d'acétylène de Shawinigan compte-tenu de la petite dimension des pores, pourrait contribuer à mieux évacuer l'eau d'une PAC. Dans le même esprit, nous pensons que ces échantillons, ayant un grand volume poreux vers $1,7 \mu\text{m}$ d'après la Figure 25, pourraient tirer bénéfice de leurs structures poreuses et de leurs propriétés de conduction électrique pour empêcher l'accumulation d'eau dans une PAC à haute densité de courant.

5.3 Conclusion

Les études faites sur les échantillons produits à l'IRH montrent qu'ils sont éligibles pour remplacer le carbone Vulcan XC-72 comme support catalytique dans les piles à combustible.

En effet, en premier point, nous avons vu que les mesures de conductivités électriques sont en moyenne de $0,85 \text{ S/cm}$. En comparaison avec le carbone Vulcan XC-72 dans les mêmes conditions de mesure, la conductivité électrique est de $1,262 \text{ S/cm}$. Donc les poudres de carbone produites à l'IRH sont suffisamment conductrices pour acheminer les électrons des électrodes d'une PAC vers le circuit électrique extérieur.

Deuxièmement, nous avons vu que ces matériaux sont globalement meso voire macro poreux. En effet, le volume de micro porosité est évalué à $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$. De plus, les courbes d'isotherme d'adsorption font apparaître une courbe de type IV qui ressemble à une courbe de type II à $P/P_0 > 0,95$, ce qui est caractéristique des structures meso/macro poreuses [35].

D'autre part, avec le porosimètre au mercure, nous avons constaté deux pics sur la courbe Figure 25 correspondants à des rayons de pores de 40 nm et de 1700 nm. Cela indique que l'échantillon BM 040303 présente une structure poreuse pour ces rayons de pores. Comme l'ont suggéré E. Passalacqua *et al.* [29] ainsi que L.R Jordan *et al.* [27], le grand volume des pores pourrait éviter l'accumulation d'eau dans une PAC. Dans le même ordre d'idées, nous pensons que ces échantillons pourraient remplacer le carbone Vulcan XC-72 comme support catalytique dans une PAC et empêcher la noyade des électrodes.

Enfin la surface spécifique des meilleurs échantillons vaut celle du carbone Vulcan XC-72 soit 250 cm²/g. La surface externe est évaluée à 160 m²/g, c'est précisément cette surface qui pourrait être exploitée pour déposer le catalyseur.

Nous pensons que ces structures s'apparentent aux nanotubes de carbone. Si tel était le cas, cela voudrait dire que toute la surface externe des tubes pourrait servir comme surface réactionnelle ce qui est un grand avantage par rapport au carbone graphite qui comporte des plans graphitiques difficiles d'accès.

Enfin, de nombreux auteurs ont montré l'intérêt d'utiliser des structures ayant une grande porosité pour limiter les problèmes de transport de masse à la cathode. De plus, nous fondons également beaucoup d'espoir sur l'utilisation des nanotubes de carbone comme support catalytique pour diminuer la teneur en platine, car le précieux catalyseur serait mieux réparti. Toutes ces recherches nous laissent penser que ce nouveau matériau pourrait contribuer à diminuer la teneur en platine, et aussi réduire les problèmes de transport de masse surtout à haute densité de courant.

CONCLUSION

Au terme de ce projet nous avons essayé d'amener le lecteur à réfléchir sur le rôle que pourraient jouer les piles à combustible en particulier, les piles à combustible de type PEM à hydrogène dans les politiques énergétiques futures. L'hydrogène, ce carburant plus propre et plus énergétique que d'autres carburants courants, trouverait en la PAC un formidable moyen d'application. Cependant, même si la technologie des piles à combustible présente des avantages en matière de rendement et de protection de l'environnement face aux MCI, cette technologie présente encore des obstacles qui freinent son expansion.

Parmi ceux-ci, outre le coût, la gestion de l'eau en particulier à la cathode qui, à haute densité de courant fait chuter la tension à cause des problèmes de transport de masse, est un problème majeur. Nous avons pu constater qu'à ces problèmes peuvent s'ajouter la condensation de l'eau si les conditions d'opération de la pile sont les conditions ambiantes et que la stœchiométrie des gaz est faible. Les électrodes peuvent se noyer entraînant une chute brutale de performances.

Une alternative à ces problèmes est de changer la nature du support catalytique. Actuellement beaucoup de piles à combustible utilisent le carbone Vulcan XC-72 comme support catalytique. Ce carbone est de structure amorphe, même si à une petite échelle, nous pouvons distinguer une structure de type hexagonal compact qui contribue à rendre ce matériau conducteur à cause de la présence d'électrons sur les orbitales π . Certaines propriétés comme le fait que le matériau soit microporeux compact montrent les limites de ce matériau. En effet, d'autres matériaux ayant une plus grande surface externe disponible maximiserait la surface réactionnelle en diminuant par la même occasion la teneur en catalyseur, matériau particulièrement coûteux. De plus, un matériau présentant un plus grand volume des pores réduirait les risques d'accumulation d'eau particulièrement à la cathode et réduirait les risques de noyade des électrodes et les problèmes de transport de masse.

Les nanotubes de carbones semblent être le meilleur matériau pour cela. Des poudres de carbone possédant des nanostructures ont été produites par l'IRH.

Notre analyse sur la conductivité électrique de ces matériaux me porte à croire que la conductivité électrique est intimement liée à la présence de structures cristallines dans le matériau. Quand les échantillons présentent une structure cristalline que nous vérifions par les analyses aux rayons X et les images TEM, nous nous apercevons que ces échantillons ont la même conductivité de l'ordre de 0,85 S/cm. Comparativement avec le carbone Vulcan XC-72 qui a une valeur de 1,262 S/cm, les échantillons produits à l'IRH sont suffisamment conducteurs électriques pour entrer dans la composition de piles à combustible.

De plus, les analyses de porosité indiquent que ces matériaux sont plutôt meso/macroporeux, ce qui est un avantage pour l'application envisagée. En effet la macro porosité réduit les problèmes d'accumulation d'eau sur les électrodes qui se produisent particulièrement à haute densité de courant.

Enfin, les échantillons sont composés de carbones avec des particules métalliques à base de fer et de cobalt. En trouvant un procédé pour faire des alliages fer/platine ou cobalt/platine, il sera intéressant d'utiliser ces composés pour la réduction cathodique de l'oxygène. Des études ont déjà montré la faisabilité de la réduction d'oxygène par des alliages platine/cobalt ou platine/nickel [36].

Il n'y a nul doute que beaucoup de travaux restent encore à faire sur ce sujet très vaste et très riche scientifiquement; et même si les marchés sont déjà là, il faut que les scientifiques présentent une technologie fiable d'un point de vue économique et écologique pour que les piles à combustible puissent répondre aux besoins énergétiques des Hommes comme elles leur ont été prédestinées depuis des années.

BIBLIOGRAPHIE

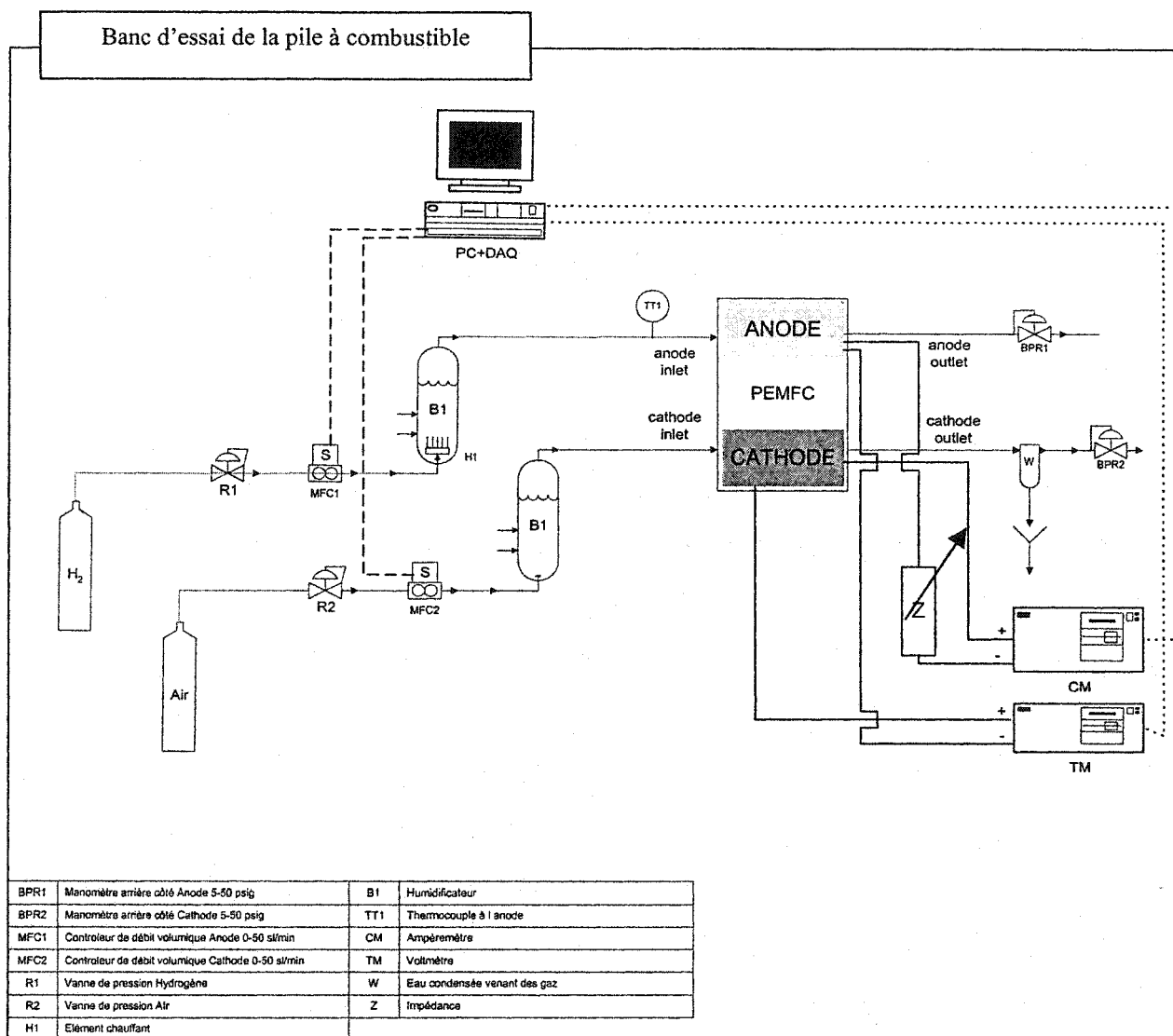
- [1] **Fluent Inc** : 10 Cavendish Court Lebanon, NH.
- [2] **L. Barrot, A. Mahikira, K. Riahi**, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 267-284, (2003)
- [3] **J-M. St Arnaud** Document du cours Hydrogène Vecteur d'Énergétique donné à l'Université du Québec à Trois-Rivières, Tableau 4.1
- [4] **S. Ijima**, *Nature* 354, 56-58, (1991)
- [5] **D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kiliaguine, L. Sümmchen, C. Roy**, *Carbon*, 39, 1147-1158, (2001).
- [6] **William GROVE**, *Philos. Mag.* 14 (1839), p 127
- [7] **U Winter and M. Herrmann**, *Fuel Cells*, 3, No 3, 141-145, (2003)
- [8] **Stephen A. MARIANO et Eric J. Carlson d' Arthur D LITTLE** *Cost Analysis of Fuel Cell System for Transportation* (March 2000)
www.ott.doe.gov/pdfs/baseline_cost_model.pdf
- [9] **The NIST (National Institute of Standard and Technology) Reference on Constants, Units and Uncertainty**
http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?fsearch_for=farafay+constant
- [10] **M.Prigent**, *LES PILES A COMBUSTIBLE, Etat du développement et des recherches à l'aube de l'an 2000*, Institut Français du Pétrole (1997)
- [11] **T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kuboa, D. Kasuyad, K. Takahashic, F. Kokaic, M. Yudasaka, et S.Iijima**: *Physica B*, 323, 124-126, (2002)
- [12] **M.S Dresselhaus, G. Dresslhaus et Ph. Avouris**, *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Editions SPRINGER (2001).
- [13] **S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao , E.C. Dickey et F. Derbyshire**: *Chem. Phys. Lett.* 315, 25-30 (1999)
- [14] **P. Navarro López, I. Rodríguez Ramos and A. Guerrero Ruiz**, *Carbon* , vol 41, Issue 13, 2509-2517, (2003)
- [15] **C.A. Grimes, E.C. Dickey, C. Mungle, K.G. Ong and D. Qian**, *J. Appl. Phys*, vol 90, Number 8, 4134-4137, (15 October 2001)

- [16] **Karl Kordesch, Günter Sidamer** Fuel Cells and their application, VCH Publishers (1996)
- [17] **J Larminie et A Dicks**, Fuel Cell Systems explained, John Wiley & Sons Canada (1999)
- [18] **C. Yang, S. Srinivasana, J. Benziger, A.B. Bocarsly**, *Water Uptake and Conductivity of Composite Membranes Operating at Reduced Relative Humidity*
Center for Energy and Environmental Studies
Department of Chemical Engineering
 Department of Chemistry
 Princeton University, Princeton NJ 08544
- [19] **T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld**, *J. Electrochem. Soc.*, vol 138, No 8, 2334-2341, August (1991)
- [20] **J-F. Coursange, A. Hourri et J. Hamelin** *Fuel Cells*, 3, No 1-2, 28-36, (2003)
- [21] **M. Watanabe, H. Uchida, M. Emori**, *J. Phys. Chem.* 102, 3129-3137, (1998)
- [22] **M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori**, *J. Electrochem Soc*, 143, No 12, 3847-3852, (December 1996)
- [23] **David P. Wilkinson, Jean St-Pierre**, *Journal of Power Sources*, 113, 101-108, (2003)
- [24] **DuPont** : DuPont Buildingm 1007 Market Street Wilmington, DE 19898 USA
- [25] **V.A Paganin, C.L.F Oliveira, E.A Ticanelli, T.E. Springer, E.R Gonzalez**, *Electrochimica Acta*, vol 43, No 24, 3761-3766 (1998)
- [26] **E.A Ticanelli, C.R Derouin, A. Redondo, S. Srinivisan**, *J. Electrochem. Soc.*, vol 135, 2209-2214, (September 1998)
- [27] **L.R Jordan, A.K Shukla, T. Behrsing, N.R Avery, B.C Muddle and M. Forsyth**, *J. App. Electrochem.*, No 30, 641-646, (2000)
- [28] **N. Jia, Rex B. Martin, Z. Qi, Mark C. Lefebvre, Peter G. Pickup**, *Electrochimica Acta*, 46, 2863-2869, (2001)
- [29] **E. Passalacqua, G. Squadrito, F. Lufrano, A. Patti, and L. Giorgi**, *J. App. Electrochem.*, 31, 449-454, (2001)
- [30] **Z. Qi, A. Kaufman**, *Journal of Power Sources*, 113, 37- 43, (2003)
- [31] **K.Tüber, D. Pócza, C. Hebding**, *Journal of Power Sources*, 124, 403-414 (2003)

- [32] **J.-C Charlier and J.-P Issi**, *J. Phys. Chem Solids*, vol 57, Nos 6-8, 957-965, (1996)
- [33] **Peter J.-F Harris**, *Carbon Nanotubes and Related Structures New Materials for the twenty-first century*, Cambridge University Press (1999)
- [34] **S. Brunauer, L.S Deming, W.S. Deming and E. Teller**, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62,1723, (1940)
- [35] **S.S. Greg**, *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press (1982).
- [36] **M. Neergat, A.K. Shukla, K.S Ganhdil**, *J. App. Electrochem.*, vol 31, 373-378 (2001)

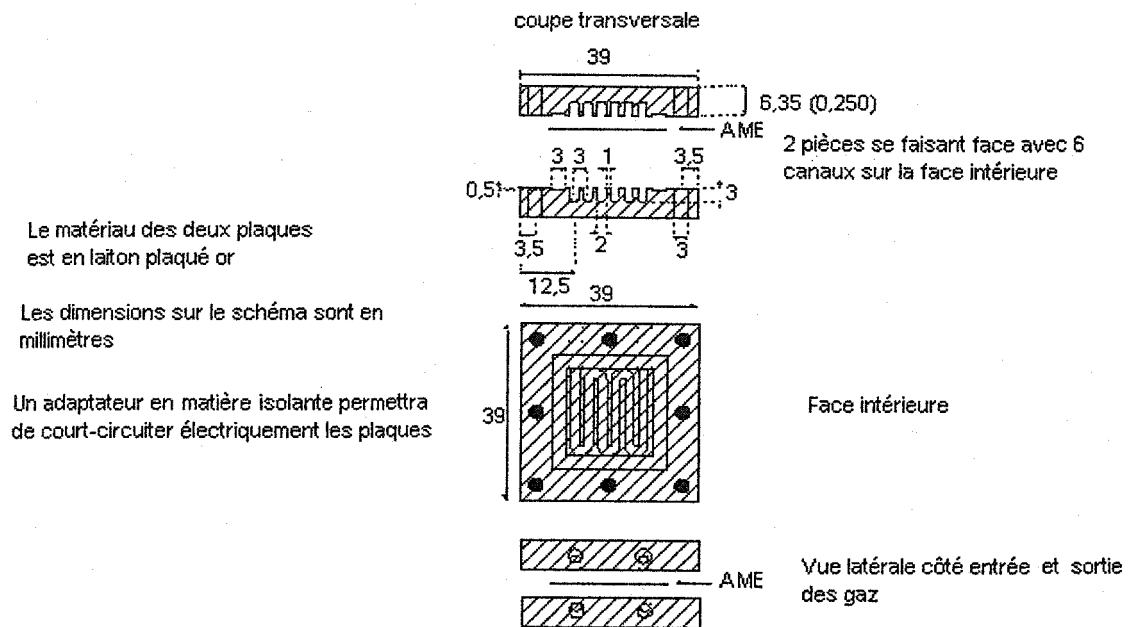
ANNEXES

Annexe-1: Représentation du Banc d'essai



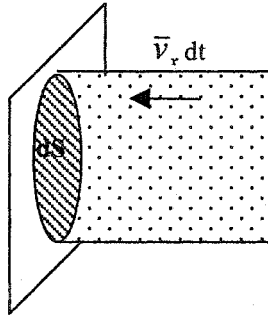
Annexe-2 : Dessin Technique de la cellule de la pile à combustible

Représentation de la cellule d'une pile à combustible



Annexe-3 : Théorie de la technique BET

Considérons un groupe de molécules compris dans un cylindre allant heurté une paroi.



$$\rho dS \bar{v}_x dt = d^2 N$$

Le gaz est assimilé à un gaz parfait donc : $\rho = \frac{P}{kT}$

Donc le nombre de particules heurtant la surface dS par unité de temps et de surface vaut :

$$N = \rho \bar{v}_x = \frac{P}{kT} \bar{v}_x$$

\bar{v}_x est la vitesse moyenne des particules selon la direction x .

Des études montrent que la fonction de répartition d'une telle vitesse selon l'axe des x a la forme suivante :

$$f(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} e^{-\left(\frac{Mv_x^2}{2RT} \right)}$$

d'où :

$$\bar{v}_x = \frac{\int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x}{\int_0^\infty f(v_x) dv_x} = \gamma \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \text{ où } \gamma \text{ est la constante de normalisation.}$$

N vaut donc;

$$N = \frac{P}{kT} \gamma \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} = \gamma \frac{PN_a}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

Si on nomme θ_1 la fraction de surface occupée par une particule et θ_0 la fraction de la surface vide, à l'équilibre les taux de désorption et d'adsorption sont les mêmes.

On a donc :

$$N_m \theta_1 v_1 e^{-E_1/RT} = kP \theta_0 A_1$$

avec A_1 la probabilité qu'une molécule soit absorbée

v_1 la fréquence de vibration de l'adsorbât perpendiculairement à la surface une fois adsorbée.

E_1 , l'énergie d'adsorption

N_m le nombre de molécule d'adsorbât dans une mono couche.

$$k = \gamma \frac{N_a}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

Dans le cas où on considère plusieurs couches on a :

$$\begin{aligned} N_m \theta_1 v_1 e^{-E_1/RT} &= kP \theta_0 A_1 & \theta_1 / \theta_0 &= (kPA_1) / (N_m v_1 e^{-E_1/RT}) = \alpha \\ N_m \theta_2 v_2 e^{-L/RT} &= kP \theta_1 A_2 & \Rightarrow \theta_2 / \theta_1 &= (kPA_2) / (N_m v_2 e^{-L/RT}) = \beta \Rightarrow \theta_n = \alpha \beta^{n-1} \theta_0 \\ N_m \theta_3 v_3 e^{-L/RT} &= kP \theta_2 A_3 & & \dots \\ N_m \theta_n v_n e^{-L/RT} &= kP \theta_{n-1} A_n & \theta_n / \theta_{n-1} &= (kPA_n) / (N_m v_n e^{-L/RT}) = \beta \end{aligned}$$

avec L la chaleur de liquéfaction du gaz.

En appelant θ_n la fraction de surface occupée par n particules, le nombre totale de particules adsorbées s'écrit :

$$N = N_m \theta_1 + 2N_m \theta_2 + \dots + nN_m \theta_n = N_m (\theta_1 + 2\theta_2 + \dots + n\theta_n)$$

$$N / N_m = \alpha \theta_0 (1 + 2\beta + 3\beta^2 + \dots + n\beta^{n-1})$$

On pose $\alpha = C\beta$ avec $C = e^{(E_1-L)/RT} (A_1 v_2) / (A_2 v_1)$

$$N / N_m = C \theta_0 (1 + 2\beta^2 + 3\beta^3 + \dots + n\beta^n) = C \theta_0 \beta / (1 - \beta)^2$$

De plus :

$$\theta_0 + \theta_1 + \dots + \theta_n = 1$$

$$\text{donc } \theta_0 = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n = 1 - \alpha \theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \beta^{n-1}$$

En remplaçant α par son expression en fonction de β nous avons :

$$\theta_0 = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n = 1 - \alpha C \theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} \beta^n = 1 - \alpha C \theta_0 \beta / (1 - \beta)$$

$$\text{D'où : } \theta_0 = \frac{1}{1 + (C\beta)/(1 - \beta)}$$

$$\text{Donc } N/N_m = C\theta_0\beta/(1 - \beta)^2 = \frac{C\beta}{(1 - \beta)[(1 - \beta) + C\beta]}$$

Or, on remarque que pour $\beta = 1$, $N/N_m = \infty$, ce qui en pratique arrive quand le gaz se condense ou quand $P = P_0$.

$$\left. \begin{aligned} \beta = 1 &= (kP_0 A) / (N_m v_1 e^{-L/RT}) \\ \beta &= (kPA) / (N_m v_1 e^{-L/RT}) \end{aligned} \right\} \beta = P/P_0$$

donc

$$N/N_m = \frac{C(P/P_0)}{(1 - (P/P_0))[(1 - (P/P_0)) + C(P/P_0)]}$$

$$\frac{1}{N_m C} = \frac{1}{N(1 - P/P_0)[P_0/P - 1 + C]}$$

$$\frac{[P_0/P + (C - 1)]}{N_m C} = \frac{1}{N(1 - P/P_0)}$$

$$\frac{1}{N_m C} + (P/P_0) \frac{C - 1}{N_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{1}{N(1 - P/P_0)}$$

En remplaçant N_m et N par les masses, on obtient l'expression finale de l'équation BET.

$$\boxed{\frac{1}{W_m C} + (P/P_0) \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{1}{W(1 - (P/P_0))}}$$

En traçant $\frac{1}{W(1 - (P/P_0))}$ en fonction de (P/P_0) , on obtient une droite dont la pente et

l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées nous donne W_m et C .

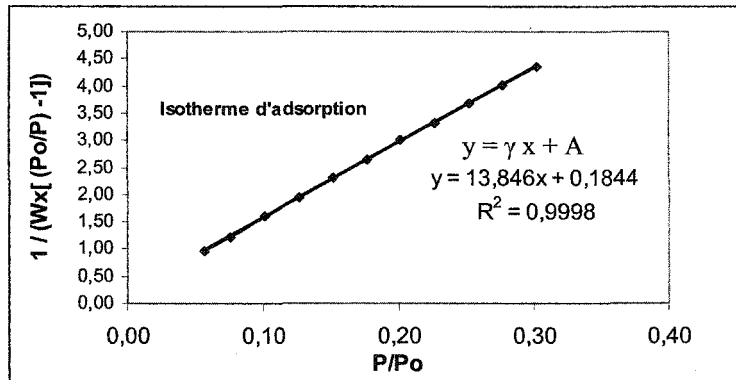
W_m est la masse de gaz ayant servi à faire une mono-couche

La surface qu'occupe cette quantité de gaz est déduite grâce à la surface moléculaire du gaz utilisé (16,2 Å²/molécule pour l'azote).

Le terme C est la constante BET.

On présente ci-dessous les résultats pour l'échantillon BM 040303

P/Po	Volume cc/g	1/[W((Po/P)-1)]
0,06	50,82	0,96
0,08	54,03	1,22
0,10	56,61	1,60
0,13	59,57	1,95
0,15	62,22	2,30
0,18	64,79	2,65
0,20	67,31	3,01
0,23	70,56	3,33
0,25	73,32	3,67
0,28	76,42	4,00
0,30	79,61	4,35



Ensemble des valeurs et courbe de l'isotherme d'adsorption de l'échantillon BM 040303

On déduit la masse nécessaire pour une mono couche :

$$W_m = \frac{1}{\gamma + A}$$

D'où la surface spécifique

$$\sigma_s = \frac{W_m N_a A_u}{M} = \frac{(13,846 + 0,1844)^{-1} + 6,023 \times 10^{23} \times 16,2 \times 10^{-20}}{28} = 248,4 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Avec

N_a le nombre d'Avogadro

A_u la surface d'une molécule de gaz ($A_u(\text{N}_2) = 16,2 \text{ Å}^2/\text{molécule}$)

M la masse molaire du fluide